

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002310

International filing date: 16 February 2005 (16.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-042880
Filing date: 19 February 2004 (19.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 1 9 日

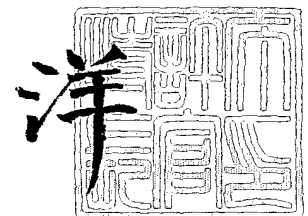
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 4 2 8 8 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 4 2 8 8 0]

出 願 人
Applicant(s): 東レ株式会社

2 0 0 5 年 3 月 3 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 8 3 6

【書類名】 特許願
【整理番号】 20X05720-A
【提出日】 平成16年 2月19日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 D21H 27/00
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
 【氏名】 松名瀬 武雄
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
 【氏名】 成瀬 恵寛
【発明者】
 【住所又は居所】 静岡県三島市 4 8 4 5 番地 東レ株式会社三島工場内
 【氏名】 越智 隆志
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
 【氏名】 村上 確司
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
 【氏名】 野中 修一
【特許出願人】
 【識別番号】 000003159
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
 【氏名又は名称】 東レ株式会社
 【代表者】 榊原 定征
 【電話番号】 077-533-8172
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005186
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

単繊維数平均直径が 1 ～ 2 0 0 n m で、単繊維比率の和 P a が 6 0 % 以上の範囲である熱可塑性高分子のナノファイバーを含むことを特徴とするナノファイバー合成紙。

【請求項 2】

単繊維数平均直径を中央値としその前後 3 0 n m 幅に入る繊維の割合を表す単繊維数平均直径の集中度指数 P b が 5 0 % 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のナノファイバー合成紙。

【請求項 3】

前記ナノファイバーが、濾水度が 3 5 0 以下にフィブリル化されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のナノファイバー合成紙。

【請求項 4】

目付が 5 0 g / m² 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

【請求項 5】

密度が 0 . 3 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

【請求項 6】

合成紙の数平均孔面積が 1 μ m² 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

【請求項 7】

ナノファイバーの高分子の融点が 1 6 5 ℃ 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

【請求項 8】

ナノファイバーの高分子が、ポリオレフィン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリスルホン系およびポリフッ素系高分子からなる群から選ばれたいずれかであることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

【請求項 9】

単繊維数平均直径が 2 0 0 n m 以下のナノファイバーと単繊維数平均直径が 1 μ m 以上の繊維からなり、単繊維数平均直径が 1 μ m 以上の繊維が少なくとも重量で 5 % 以上含有することを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

【請求項 1 0】

単繊維数平均直径が 2 0 0 n m 以下のナノファイバーと単繊維数平均直径が 1 μ m 以上の繊維からなり、該 2 0 0 n m 以下のナノファイバーが重量で 3 % 以下含有することを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

【請求項 1 1】

請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載のナノファイバー合成紙を含むことを特徴とする複合合成紙。

【請求項 1 2】

請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載のナノファイバー合成紙を含むことを特徴とする合成紙成型品。

【請求項 1 3】

ナノファイバー短繊維を分散、フィブリル化し、該フィブリルを抄紙して合成紙を製造する方法であって、バインダーなしで抄紙することを特徴とするナノファイバー合成紙の製造方法。

【請求項 1 4】

ナノファイバーをバインダーとして数平均の単繊維直径が 1 μ m 以上の繊維を抄紙することを特徴とする合成紙の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ナノファイバー合成紙およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性高分子の極細繊維からなり、該繊維の数平均直径がナノレベルでかつ直径のバラツキが非常に小さい繊維で構成される、孔面積が小さく均一なナノファイバーを含む合成紙およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

合成高分子の極細繊維から合成紙を作製する方法は従来から各種方法で検討されてきた。通常の合成繊維の単繊維数平均直径（以下混同の恐れのない場合は、本発明においては単に直径、または単繊維直径と略す）は $10\mu\text{m}$ 以上と太く、天然パルプやセルロースのようにフィブリル化が困難で、繊維同志の絡みがなく良好な合成紙を得ることは困難であった。しかしながら、ポリエステル繊維の合成紙について、繊維直径が約 $13\mu\text{m}$ の場合（例えば、特許文献1参照）、約 $15\mu\text{m}$ の場合（例えば、特許文献2, 3参照）、約 $11\mu\text{m}$ の場合（例えば、特許文献4参照）において、繊維のバインダーについて検討されてきたが、紙としてやや柔軟性が不足した。また、柔軟性を改善したり、通気性を良好にするため紙を薄くすると、繊維が太いため分散性が悪く均一な紙ができなかった。また、無理に薄くした場合、合成紙の目付にムラが発生し実用にならない場合があった。

【0003】

このため、最近通常繊維より細く直径が $10\mu\text{m}$ 以下の極細繊維による合成紙が検討されている。この方法は、高分子の海島成分複合繊維の海成分を溶解したり、物理的に分離して極細繊維を作製し、該極細繊維から合成紙を作製する方法である。該極細繊維の基本的製造方法は既に開示され（例えば、特許文献5参照）、極細繊維も開示され（例えば、特許文献6参照）している。ポリエステル繊維からなる海島成分複合繊維の海成分を適切な溶剤で除去する方法によって、極細繊維が得られ、該極細繊維によってペーパーライクなものができることを示唆しているが、極細繊維の直径は $0.01\sim 3\mu\text{m}$ とバラツキが大きく、また、実用的な合成紙は得られていなかった。

【0004】

その後、極細繊維の合成紙は、 $10\mu\text{m}$ 以下の海島成分型繊維や分割繊維を高圧液体流で処理する方法が提案されているが（例えば、特許文献7参照）、繊維の均一なフィブリル化が困難であることと特別な高圧液体装置が必要なことから実用化が困難であった。また、溶解性か物理的に異なる海島成分型ポリエステル繊維を水中で分散・叩解し、直径が $1.5\sim 4\mu\text{m}$ のポリエステル繊維の合成紙を得ている（例えば、特許文献8参照）。

【0005】

さらに、成分の異なるポリオレフィン系樹脂の分割型複合繊維を叩解処理した繊維によって合成紙（セパレータ材料）を得るものが開示されているが（例えば、特許文献9参照）、繊維径は約 $5\mu\text{m}$ 程度であり、分割された単繊維の形状は不均一なためバラツキも大きい。さらにまた、海島成分型、分割繊維型複合繊維の極細集束繊維と該短繊維による合成紙が開示されているが（例えば、特許文献10参照）、該合成紙の繊維径は $2\sim 7\mu\text{m}$ であった。

【0006】

一方、合成紙用途として、空気清浄機用フィルター、産業用の粉塵除去用フィルター、純水や化学薬品のフィルター、医薬用フィルター、電池セパレータなど分野で、より薄くて、目付も強度も均一な合成紙が要求されてきている。これは、電子分野、メカトロ分野、水質分野、薬剤メーカ、薬品メーカ、食品メーカなどの分野において、非常に微細な不純物を系外へ除去したり、必要な微細成分を回収する精度の管理が急速に向上しているためと考えられる。このため、繊維径がナノレベルである極細繊維（以下、ナノファイバーという。）による合成紙の検討が求められていた。

【0007】

しかしながら、従来の海島成分複合紡糸技術を利用した方法では単繊維直径が $1\mu\text{m}$ が限界であり、ナノファイバーに対するニーズに十分応えられるレベルではなかった。また、高分子ブレンド繊維により超極細繊維を得る方法が提案されているが（例えば、特許文献11、12参照）、ここで得られる単繊維直径も最も細くとも直径 $0.4\mu\text{m}$ であり、やはりナノファイバーに対するニーズに十分応えられるレベルではなかった。しかも、ここで得られる超極細繊維の単繊維直径は高分子ブレンド繊維中での島成分高分子の分散で決定されるが、該特許文献で用いられている通常の高分子ブレンド系では島成分高分子の分散が不十分であるため、得られる極細繊維の単繊維のバラツキが大きいものであった。

【0008】

ナノレベルにまで極細繊維化する簡易技術として近年脚光を浴びているものにエレクトロスピンニングという技術があるが、この方法の基本技術は古く1935年頃に提案された方法である。脚光を浴びている理由は、特に米国のバイオ・メディカル分野で細胞培養の材料として、この方法で作製したナノファイバー製不織布（合成紙ライク）が適しているため、研究用として各種高分子の不織布が簡易に作製できるからである。この方法は、高分子を電解質溶液に溶解し、口金から押し出すものであるが、その際高分子溶液に数千～3万ボルトという高電圧を印加し、高分子溶液の高速ジェットおよびそれに引き続くジェットの折れ曲がり、膨張により極細化する技術であり、通常この極細繊維を集束し合成紙ライクな不織布として捕集される。この技術を用いると、単繊維直径で数10nmレベルと従来の高分子ブレンド技術によるものに比べ、直径で $1/10$ 以下にすることができる場合もある。対象となる高分子はコラーゲン等の生体高分子や水溶性高分子が大半であるが、熱可塑性高分子を有機溶媒に溶解してエレクトロスピンニングする場合もある。しかしながら超極細繊維部分が太径繊維部分である“bead”（直径 $0.5\mu\text{m}$ ）により連結されている場合が多く、超極細繊維としてみた場合単繊維直径に大きなバラツキがあった（例えば、非特許文献1参照）。このため、該太径繊維部分の生成を抑制して繊維径を均一にしようという試みもなされているが、そのバラツキの課題はいまだに解決されず大きいままである（例えば、非特許文献2参照）。またエレクトロスピンニングで得られる不織布は繊維化の過程で溶媒が蒸発することによって得られるため、その繊維集合体は配向結晶化していない場合が多く、強度も通常の不織布に比べてごく弱いものしか得られず、応用展開に大きな制約があった。さらに、エレクトロスピンニングは製法としても、繊維化する場合溶媒が発生するため作業環境の対策や溶媒回収などの課題点があり、作製する不織布の大きさに制限がありおよそ 100cm^2 程度であり、また、吐出量が最大で数g/時間で生産性も低く、さらに高電圧が必要であり、有害な有機溶媒や超極細繊維が空气中に浮遊することから感電、爆発、中毒といった問題もあり、実用的に困難な方法であった。

【0009】

以上説明したように、高分子に制約がなく、広く応用展開可能な単繊維直径のバラツキの小さなナノファイバーの合成紙が求められていた。

【0010】

また、上記特許文献に記載されている繊維で通常よく用いられる繊維の数平均直径単位の繊維度（d t e x）と本発明の合成紙で用いる単繊維の数平均直径 ϕ （ μm ）との間には下記（1）式が成立する。

【0011】

$$\phi = 10 \times (4 \times \text{d t e x} / \pi \rho)^{1/2} \quad (1)$$

ここで、d t e x：繊維が 10000m の重さ 1g となる繊維の太さ（J I S L 0 1 0 1）（1978）

本発明でいう単繊維数平均直径は、比重が 1.14 （ナイロン6相当）で換算した値で、次式で求められる。

【0012】

$$\phi_{n6} = 10.6 (\text{d t e x})^{1/2}$$

【特許文献1】特公昭49-8809号公報

【特許文献2】特開昭55-110545号公報

- 【特許文献3】特開昭60-34700号公報
【特許文献4】特開平1-118700号公報
【特許文献5】米国特許第3382305号明細書(1968)
【特許文献6】米国特許第354603号明細書(1970)
【特許文献7】特開昭56-169899号公報
【特許文献8】特開平4-10992号公報
【特許文献9】特開2003-59482号公報
【特許文献10】特開2003-253555号公報
【特許文献11】特開平3-113082号公報
【特許文献12】特開平6-272114号公報
【非特許文献1】Polymer, vol. 43, 4403 (2002)
【非特許文献2】Polymer, vol. 40, 4585 (1999)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

最近の産業において、電子産業、医薬品、電子用原料、食品工業、メカトロニクスなど産業界全般に精度が向上し、粉塵、異物、細菌などのコンタミを嫌う業界が増え、各種フィルター材料においてもナノレベルでの制御が求められるようになってきている。また、バイオ・メディカル分野においても細胞や蛋白のナノレベルで制御された材料が求められている。このような時代にあって、従来の合成紙技術では、木材パルプに代表されるような自然に依存し、フィブリル化した繊維径も分散もランダムで制御がナノレベルではなく数 μ mの制御も難しい状態であった。また、話題になっているエレクトロスピニング法についても同様に繊維径をとっても制御が困難で2桁以上のバラツキがあった。特に、前述の“bead”現象が発生した場合のバラツキは大きく不均一なものしかできなかった。このため、上記のような新規な分野への展開が十分できなかった。

【0014】

このような技術背景において、ナノレベルで制御された合成紙を提供することが要望されている。また、繊維径がナノレベルのため、単に繊維の比表面積が膨大に大きくなるというだけでなく、メディカルなどの該新規な用途分野において、細胞や蛋白、各種フィルター分野での微粒子、異物、細菌、花粉、薬剤などとのナノレベルでのコンタクトが期待され、従来の合成紙にはない新規な機能の合成紙が要望されている。

【0015】

また、合成紙技術について、従来の単繊維数平均直径が1 μ m以上と太くてバラツキが大きいことによる合成紙の欠点を改善することにある。太いことによって、繊維の分散は悪く、薄い合成紙は得られにくく、また、目付のバラツキによる気体、流体、粉体(粉塵)、各種蛋白、細菌などの各種物質の透過度や付着力のバラツキの原因になる。また、太いため、比表面積が小さく該物質の吸着性能などの性能も悪かった。また、該合成紙の欠点を改善するために必要な実用的なナノファイバーの製法がなかった。

【0016】

本発明の課題は、上記従来技術の問題点を解消しようとするものであり、合成高分子の極細繊維からなり、該繊維の数平均直径がナノレベルでかつ直径のバラツキが非常に小さく、繊維で構成される孔面積が小さく均一なナノファイバーを含む合成紙およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明の上記課題は、次の手段によって解決される。すなわち、

(1) 単繊維数平均直径が1~200nmで、単繊維比率の和Paが60%以上の範囲である熱可塑性高分子のナノファイバーを含むことを特徴とするナノファイバー合成紙。

【0018】

(2) 単繊維数平均直径を中央値としその前後30nm幅に入る繊維の割合を表す単繊維

維数平均直径の集中度指数 P_b が 50% 以上であることを特徴とする前記 (1) に記載のナノファイバー合成紙。

【0019】

(3) 前記ナノファイバーが、濾水度が 350 以下にフィブリル化されていることを特徴とする前記 (1) または (2) に記載のナノファイバー合成紙。

【0020】

(4) 目付が 50 g/m^2 以下であることを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

【0021】

(5) 密度が 0.3 以下であることを特徴とする前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

【0022】

(6) 合成紙の数平均孔面積が $1 \mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

【0023】

(7) ナノファイバーの高分子の融点が 165°C 以上であることを特徴とする前記 (1) ~ (6) のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

【0024】

(8) ナノファイバーの高分子が、ポリオレフィン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリスルホン系およびポリフッ素系高分子からなる群から選ばれたいずれかであることを特徴とする前記 (1) ~ (7) のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

【0025】

(9) 単繊維数平均直径が 200 nm 以下のナノファイバーと単繊維数平均直径が $1 \mu\text{m}$ 以上の繊維からなり、単繊維数平均直径が $1 \mu\text{m}$ 以上の繊維が少なくとも重量で 5% 以上含有することを特徴とする前記 (1) ~ (8) のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

【0026】

(10) 単繊維数平均直径が 200 nm 以下のナノファイバーと単繊維数平均直径が $1 \mu\text{m}$ 以上の繊維からなり、該 200 nm 以下のナノファイバーが重量で 3% 以下含有することを特徴とする前記 (1) ~ (9) のいずれかに記載のナノファイバー合成紙。

【0027】

(11) 前記 (1) ~ (10) のいずれかに記載のナノファイバー合成紙を含むことを特徴とする複合合成紙。

【0028】

(12) 前記 (1) ~ (10) のいずれかに記載のナノファイバー合成紙を含むことを特徴とする合成紙成型品。

【0029】

(13) ナノファイバー短繊維を分散、フィブリル化し、該フィブリルを抄紙して合成紙を製造する方法であって、バインダーなしで抄紙することを特徴とするナノファイバー合成紙の製造方法。

【0030】

(14) ナノファイバーをバインダーとして数平均の単繊維直径が $1 \mu\text{m}$ 以上の繊維を抄紙することを特徴とする合成紙の製造方法。

【発明の効果】

【0031】

最近、例えばフィルター（例：エアーフィルター、ケミカルフィルター、浄水用フィルター）、マスク用フィルター、電池セパレータ、ナノファイバー合成紙の積層品、ナノファイバー合成紙充填カラム、メディカル分野の血液フィルター材料、体外循環用基材、細胞培養基材、電子材料の絶縁材、電子用基材、化粧用紙、ワイピング紙、家具用化粧紙や壁紙、高級印刷用ペーパ、設計用ペーパ、高画質印写用ペーパ分野のように精度が非常に

高くなっている分野がある。このような分野において、従来の極細繊維やエレクトロスピンニングによるナノファイバーでは、繊維径の均一性、孔径のバラツキ、不織布の目付や厚みのバラツキ、密度のバラツキや形態安定性において不十分であった。また、現段階のエレクトロスピンニング装置では溶媒発生による安全性の問題や回収の問題により大きな不織布は作製が困難で実用的な難しさがあった。本発明のナノファイバー合成紙により均一な精度を有する材料が可能となり、実用的なナノファイバー合成紙を提供できる。また、従来の通常の合成繊維や極細繊維では対応が難しい各種物質（微粒子、化学物質、蛋白など）の吸着性や吸収性、生態的適合性や相溶性などナノレベルでのコンタクトを必要とする分野に対応可能であり、本発明のナノファイバー合成紙により、極細繊維やエレクトロスピンニングの極細繊維がかかえる従来の問題を解決することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

本発明において熱可塑性高分子としては、ポリエステル（PES）系やポリアミド（PA）系、ポリオレフィン系、ポリフェニレンスルフィド（PPS）系高分子等が挙げられる。ポリオレフィン系高分子には、ポリプロピレン（PP）系、ポリスチレン（Pst）系、ポリ乳酸（PLA）系高分子が含まれ、他にポリスルホン系、ポリフッ素系高分子も好ましい。該高分子において、耐熱性の点から融点が165℃以上の高分子が好ましく、ポリエステル系やポリアミド系に代表される重縮合系高分子は融点が高いものがより好ましい。各高分子の融点は、例えば、PPは165℃、PLAは170℃、PA系高分子のナイロン6（N6）は220℃、PSE系のポリエチレンテレフタレート（PET）は255℃である。また、高分子には微粒子、難燃剤、帯電防止剤等の配合剤（材）を含有させていても良い。また、融点が300℃以下の高分子が好ましい。

【0033】

本発明のナノファイバーは、単繊維数平均直径が1～200nmである。そして、本発明では、このナノファイバーの単繊維直径の平均値およびバラツキが重要である。単繊維直径の平均値は、実施例の測定法の詳細は、「G. 合成紙のSEM観察およびH. 合成紙ナノファイバーの単繊維数平均直径」によって評価され、単繊維直径のバラツキは、「G. 合成紙のSEM観察および合成紙ナノファイバー単繊維直径のI. 単繊維比率の和Paの評価とJ. 集中度指数の評価によって表される。

【0034】

本発明の合成紙表面のナノファイバーの繊維の表面SEM写真の一例を図3に示す。該単繊維数平均直径は、合成紙表面のナノファイバーを超高分解能走査型電子顕微鏡で観察し、同一表面内で無作為抽出した30本の単繊維数平均直径を測定し、10枚の合成紙で評価し、合計300本の単繊維数平均直径を測定し求めるられる。これを「単繊維数平均直径」と本発明では呼ぶ。単繊維数平均直径の分布表を作成するため、単繊維直径 ϕ を任意の区分（ n 個）に分割し、各区分の両端の平均値を ϕ_i とする。該区分のナノファイバー各々の直径区分 ϕ_i （ $i=1\sim n$ ）に対する頻度数 f_i を測定し分布表を作成する。単繊維数平均直径 ϕ が200nm以下の場合、1区画は1～10nmとして、 n は10～50区分とすることができる。（比較上で、単繊維数平均直径 ϕ が200nm以上の他繊維の場合、1区画は下記平均 ϕ_m の1/10間隔以下として、 n は10区分～30区分とすることができる）。この分布表から、数平均単繊維数平均直径を ϕ_m を求める。

【0035】

$$\phi_m = \sum (\phi_i \times f_i) / N \quad (i=1\sim n) \quad (2)$$

$$\text{但し、} N = \sum f_i \quad (i=1\sim n) \quad (3)$$

次に、単繊維直径のバラツキを評価する「単繊維比率の和Pa」と「集中度指数Pb」について説明する。

【0036】

また、同じ区画に入る単繊維直径 ϕ_i を持つナノファイバーの頻度 f_i を数え、その積を直径の総合計 N で割ったものをその単繊維直径の比率を P_i とする。 P_i を1から200nmの区画 r まで単純に積算すればPaを求めることができる。

【0037】

$$P_a = \sum (f_i) / N \quad (i=1 \sim r) \quad (4)$$

具体的には、区画 1 から 200 nm の区画番号 r までの個々の f_i / N 比率を加算すれば良い。本発明のナノファイバーでは P_a が 60 % 以上であることが好ましく、70 % がさらに好ましい。 P_a は大きいほどバラツキが小さいことを示す。

【0038】

また、単繊維数平均直径の集中度指数 P_b は、繊維直径の平均直径付近の集中度を示す。単繊維数平均直径で得られた各区画 ϕ_i の頻度数 f_i を利用し、該データを基に「該直径 ϕ_i の 2 乗値 χ_i の区画に対する頻度数 f_j の分布表を作製する。次に、 χ_i に対する「該頻度数 f_j を積算した値 P_j の表を予め作成する。

【0039】

$$P_j = \sum (f_j) / N \quad (j=1 \sim n) \quad (5)$$

直径 ϕ の 2 乗 χ_i は繊維（円筒形）の重量に比例するので、(1) 式からわかるように d_{tex} 即ち繊維度に対する分布に対応する。該 χ_i に対する「積算頻度数 P_j 」を Microsoft 社製 Excel（商品名）で P_j のグラフを作成した後、近似関数 Q （ χ_i の 4 から 6 次関数）を作成する。 χ_i について、単繊維数平均直径 ϕ_m を中央値にして、 ϕ_m に 15 nm プラスした値の 2 乗の χ の値を $\chi_m + 15 \text{ nm}$ とし、 ϕ_m に 15 nm マイナスした値の 2 乗の χ の値を $\chi_m - 15$ とすると、直径の集中度指数 P_b は下記式から求められる。

【0040】

$$P_b = (Q(\chi_m + 15 \text{ nm}) - Q(\chi_m - 15 \text{ nm})) \quad (6)$$

本発明の合成紙は、単繊維数平均直径を中央値としその前後 30 nm 幅に入る繊維の割合を表す単繊維数平均直径の集中度指数 P_b を 50 % 以上によって制御される。

【0041】

即ち、 P_b が、50 % 以上であることを意味している。（ P_b は直径の 2 乗に対する分布であり、繊維度分布に対応し、重量比率に対応する）本発明のナノファイバーは、 P_b が 50 % 以上であればよく、60 % 以上がさらに好ましく、70 % 以上がさらに好ましい。このバラツキは中心繊維度付近へのバラツキの集中度を意味しており、 P_b が高いほどバラツキが小さいことを意味している。実際の単繊維数平均直径 ϕ_m 、単繊維比率の和 P_a 、単繊維直径集中度指数 P_b の実際の測定法は実施例に示した。

【0042】

本発明のナノファイバー合成紙のナノファイバーは、単繊維数平均直径が 1 ~ 200 nm で、単繊維比率の和 P_a が 60 % 以上の範囲であり、かつ、好ましくは該繊維数平均直径との差で 30 nm の範囲に入るように制御された繊維である。

【0043】

従来の合成紙の繊維径は通常 $1 \mu\text{m}$ 以上であり、 $1 \mu\text{m}$ 以下の繊維が含まれていてもバラツキが大きく、繊維自体に絡合性がないため、安定した抄紙が困難であった。また、抄紙するため、太い径の PVA 繊維バインダーやパルプ性のバインダーなどを添加すると本来の目的の 100 % 合成繊維としての合成紙が得られなく矛盾があった。更に、バイオや電池用セパレータなど他の不純物を嫌う分野やメディカル用の手術用の癒着防止膜のように薄くて精度が要する分野には従来の極細繊維では対応が困難であった。本発明の合成紙に用いるナノファイバーは、ナノファイバーの通り単繊維数平均直径が 200 nm 以下が好ましく、150 nm 以下がさらに好ましく、100 nm 以下がさらに好ましく、ナノレベルの繊維であることがこの合成紙の特徴である。また、下限は 1 nm 以上が好ましく、10 nm 以上がさらに好ましい。

【0044】

本発明の合成紙のナノファイバーの単繊維数平均直径が従来の極細繊維の $1/10 \sim 1/100$ 以下であるため、比表面積が飛躍的に大きくなるという特徴がある。このため、通常の極細繊維では見られない特有の性質を示す。吸着特性の大幅な向上が挙げられる。水蒸気の吸着（すなわち吸湿性）や薬品の蒸気（臭気）、微粉末、粉塵などを吸着し易い。

【0045】

例えば、通常のポリアミド極細繊維では吸湿率が2.8%程度（比較例10）であるのに比べ本発明のポリアミドナノファイバー合成紙では吸湿率が6.4%（実施例1）になった。

【0046】

また、従来にない超極細繊維によって、実施例5で示したように 2 g/m^2 のような非常に薄い目付でもピンホールが少なく、均一な合成紙が作製でき、非常に薄くても、通気性が非常に小さい合成紙を作製できる。この合成紙は、イオン移動や微量気体、微量薬剤移動は可能だが量的な液体移動を嫌う電池セパレータ材料などとして有用である。また、医療手術において、手術中や手術後の患部からの体液や腹水の漏れが致命的な障害になったり、その漏れた体液や腹水が原因で他の病原菌汚染の原因となったりする場合があります、生体への適合性がよく、体液の漏洩を防止する手術用隔膜材料が求められていた。このような材料として抗血栓性高分子フィルムが使用されたが可撓性がなく手術が困難であった。本発明の合成紙はこのような手術用隔膜材料にも適している。

【0047】

また、本発明のナノファイバーは、単繊維数平均直径が $1\sim 200\text{ nm}$ に入る（4）式で定義された単繊維比率の和 P_a が60%以上であり、単繊維直径が $1\sim 200\text{ nm}$ に集中し、直径のバラツキが小さいことを示している。また、ナノファイバーの単繊維数平均直径の均一性やその分布は、後述の実施例の評価方法で示すように通常合成紙の表面の超高倍率のSEM観察によって測定する。実施例1のナノファイバー合成紙のSEM写真（図3参照）で示すように合成紙ナノファイバーの直径は非常に均一で、バラツキも少なく、実施例1の場合の単繊維数平均直径 ϕ_m は、 57 nm で、単繊維比率の和 P_a は100%と60%以上であり、単繊維直径集中度指数 P_b は64%と50%以上であり、バラツキが少なく均一なナノファイバーの合成紙である。

【0048】

また、本発明のナノファイバー合成紙は、そのナノファイバーの分散が実施例1のように、1本1本まで分散されており、全体が均一なナノファイバーの合成紙にできることである。また、該ナノファイバー合成紙中には、ナノファイバーが叩解時に損傷を受けて粉体状になった繊維屑も含まれず、ナノファイバーフィブリルも均一に加工することができる。

【0049】

メディカルやバイオの細胞培養や蛋白吸着・除去においてナノサイズでの材料が重要になっているが、背景技術で述べた「エレクトロスピンニング」技術の繊維ではまだ制御が不十分であった。本発明の合成紙中や表面のナノファイバーは細胞や蛋白（各種血液蛋白、酵素、細菌、ウイルスなど）の種類や大きさなどをナノレベルでのサイズの整合性やナノファイバーとの直接的なコンタクトが期待され、メディカルやバイオ用材料として提供できる。

【0050】

このような用途に使用されるナノファイバー合成紙は、その機能として表面や浸透を利用する場合と合成紙を流体や微粒子などを透過させて利用する場合がある。前者の場合は、該合成紙の量が多くても効率の問題があるが目付上の問題はなく、目的によって多くすることができるが、該合成紙加工時の柔軟性やパッキング性を考慮すると 50 g/m^2 以下が好ましく、 30 g/m^2 以下が好ましくも、 10 g/m^2 以下がさらに好ましい。さらに、後者の場合、密度との関係もあるが、気体や液体を透過するにはなるべく薄い方が好ましく、 10 g/m^2 以下が好ましく、 5 g/m^2 以下がさらに好ましい。また、ナノファイバー複合紙の場合、ナノファイバー成分として、 5 g/m^2 以下が好ましく、 1 g/m^2 以下が更に好ましく、 0.0001 g/m^2 以上が更に好ましい。

【0051】

また、本発明のナノファイバー合成紙の密度は、合成紙を使用する時や加工する時にシ

ワが入り易くならないように、また表面が不均一にならないように、 0.3 g/cm^3 以下であることが好ましく、 0.2 g/cm^3 以下であることがより好ましく、 0.1 g/cm^3 以下であることがさらに好ましい。

【0052】

本発明の合成紙は、実施例1のように、目付が 8 g/m^2 のような薄い合成紙であつても、バインダーやベース材料がなしで作製が可能である。これは、ナノファイバーは凝集力が強く分散は難しいが、逆に凝集力が強いので抄紙性には非常に都合が良く、繊維同志の交絡性、接着性に優れているためと考えられる。また、このようなナノファイバーフィブリルを得るにはナノファイバーフィブリルの濾水度が350以下、さらに200以下が好ましく、100以下か5以上がさらに好ましい。さらに、ナノファイバーは、実施例5のように 2 g/m^2 であつても抄紙可能であつた。実施例5のナノファイバー合成紙は、スクリーン紗をベースにしているが、スクリーン紗格子中央部のナノファイバーはバインダーがない状態で大きなピンホールもなく均一になっている。

【0053】

ナノファイバーの径が均一なため、該繊維で構成される孔の大きさも均一である。この孔の形成は、ナノファイバーの種類と径による剛性や該剛性による繊維屈曲分布に影響され、さらに、繊維自身の直径の大きさ、繊維間同志の絡み合いなどに影響されるが、ナノファイバー直径のおよそ数倍～10倍程度の平均孔径が構成される。ナノファイバー合成紙の孔面積としては、 $1.0 \mu\text{m}^2$ （孔径 $1.1 \mu\text{m}$ ）以下が好ましく、 $0.5 \mu\text{m}^2$ （平均孔径 $0.75 \mu\text{m}$ ）以下がさらに好ましい。また、 10 nm^2 以上が好ましく、 50 nm^2 以上がさらに好ましい。また、本発明のナノファイバー合成紙の孔は、孔径もナノレベルだけでなく、そのバラツキが小さいことも特徴の1つである。バラツキが小さいことにより、ナノレベルでの各種の微粒子（以下微粒子、粉塵、異物、各種蛋白、細菌などの総称）を分級することができる。単にこの孔径のフィルターを作製しても、すぐ詰まるので非常に希薄な微粒子の分級や孔へのはめ込み、合成紙表面に並行流を流す方式による吸着など工夫が必要であるが、ナノファイバー合成紙の均一な超微細孔はナノレベルでのコンタクト性を活かした機能が期待される。

【0054】

単繊維数平均直径が 200 nm 以下のナノファイバーと単繊維数平均直径が $1 \mu\text{m}$ 以上の繊維からなり、単繊維直径が $1 \mu\text{m}$ 以上の繊維が少なくとも重量で5%以上含有することが特徴である混織タイプの合成紙を作製できる。ここで、ナノファイバーの重量混合率は、実施例の「N. ナノファイバーの重量混合率の測定法」によって評価できる。ナノファイバー合成紙に単繊維直径が $1 \mu\text{m}$ 以上の繊維を混織し、ナノファイバー合成紙にも嵩高性を付与できるように改善できる。ナノファイバー合成紙の嵩高性を制御することによって、電池セパレータやメディカル循環液などの微量な液やイオン通過性の微妙な制御が可能になりナノファイバーの機能性が向上する。ナノファイバーに $1 \mu\text{m}$ 以上の極細繊維を重量で5%以上添加することが好ましく、10%以上がさらに好ましい。

【0055】

単繊維数平均直径が 200 nm 以下のナノファイバーと単繊維数平均直径が $1 \mu\text{m}$ 以上の繊維からなり、該 200 nm 以下のナノファイバーが多くとも重量で3%以下含有することが好ましく、1%以下がさらに好ましく、別の混織タイプのナノファイバー合成紙を提供する。 $1 \mu\text{m}$ 以上が主体の合成紙にナノファイバーを少量添加することを特徴とする合成紙である。極細繊維の合成紙は、ナノファイバー合成紙に比較しボリュームがあるので、通気性や液体透過性、耐圧性には優れている。この合成紙中にナノファイバーを混合し、ナノファイバーの表面の機能を使用し、ナノファイバー合成紙としての機能を十分発揮させるものである。ナノファイバーは凝集し易いので、極細繊維合成紙の空間に蜘蛛の巣状に少量分散させることによって、ナノファイバー繊維1本1本が空間に広がり易くなり、ナノファイバー本来の機能が発揮し易くなる。この合成紙によって、バイオやケミカル用や電池用などの触媒の担持体などでは、表面積が広いために効率が良いことが期待される。

【0056】

本発明は、本文や実施例で示すようにナノファイバー合成紙のバインダーなしの抄紙法が可能である。本発明のナノファイバーフィブリルは、天然パルプに類似した高分子フィブリル状と考えられるが、相違はナノファイバーフィブリルは径が均一である。該ナノファイバーフィブリルの濾水度は、350以下が好ましく、200以下がさらに好ましく、100以下か5以上がさらに好ましい。従来から、熔融性高分子のフィブリル化について種々の方法が検討されたが、バインダーなしの抄紙は非常に困難であった。さらに、従来の単繊維数平均直径が0.5 μm 以上の極細合成繊維の細さでもバインダーなしの抄紙は困難であった。

【0057】

前述のように、本発明のナノファイバーフィブリルは、その凝集力、交絡性により、天然パルプに類似した抄紙性向上によって、バインダーなしの合成繊維合成紙の製造方法を提供する。さらに、実施例3に示すようにナノファイバーをバインダーとして、通常の合成繊維や極細繊維を抄紙することも可能であり、ナノファイバーをバインダーとして、単繊維数平均直径が1 μm 以上の熔融性合成繊維を抄紙することができる合成紙の製造方法も提供できる。

【0058】

次に、本発明の合成紙に用いるナノファイバーの製造方法について説明する。

【0059】

最初に、ナノファイバーの作製原料となる「高分子アロイ繊維」の製造方法について説明する。該高分子アロイ繊維の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、以下のような方法を採用することができる。

【0060】

すなわち、薬品に対する溶解性の異なる2種類以上の高分子をアロイ化した高分子を紡糸装置（図1参照）のホッパー1に投入し、熔融部2でアロイ溶融体とし、加熱保温用スピンドル3中の紡糸パック4に配した口金孔5から吐出紡糸した後、チムニー6で冷却固化し糸条7を形成し、集束給油ガイド8、第1引取ローラ9、第2引取ローラ10を経て巻取機11で高分子アロイ繊維を巻取る。ここで、高分子アロイ繊維中で後にナノファイバーとなる薬品に難溶解性の高分子を島成分とし、易溶解性高分子を海成分とし、該島成分のサイズを制御することによって、ナノファイバーの単繊維数平均直径とバラツキを設計することができる。

【0061】

ここで、島成分のサイズは、高分子アロイ繊維の横断面を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、直径換算で評価したものである。該高分子アロイ中の島成分のナノファイバーの単繊維数平均直径の評価方法は、実施例の測定法のC項、D項に示した。前駆体中での島成分サイズによりナノファイバーの直径がほぼ決定されるため、島成分サイズの分布はナノファイバーの直径分布に準じて設計される。このため、アロイ化する高分子の混練が非常に重要であり、本発明では混練押出機や静止混練器等によって高混練することが好ましい。なお、単純なチップブレンド（例えば特開平6-272114号公報）では混練が不足するため、数十nmサイズで島成分を分散するのは困難である。

【0062】

具体的に混練を行う際の目安としては、組み合わせる高分子にもよるが、混練押出機を用いる場合は、2軸押出混練機を用いることが好ましく、静止混練器を用いる場合は、その分割数は100万以上とすることが好ましい。また、島成分を数十nmサイズで超微分散させるには、高分子の組み合わせも重要である。

【0063】

島成分ドメイン（ナノファイバー断面）を円形に近づけるためには、島成分高分子と海高分子は非相溶であることが好ましい。しかしながら、単なる非相溶高分子の組み合わせでは島成分高分子が充分超微分散化し難い。このため、組み合わせる高分子の相溶性を最適化することが好ましいが、このための指標の一つが溶解度パラメーター（SP値）であ

る。ここで、SP値とは(蒸発エネルギー/モル容積)^{1/2}で定義される物質の凝集力を反映するパラメータであり、SP値に近いもの同士では相溶性が良い高分子アロイが得られる可能性がある。SP値は種々の高分子で知られているが、例えば「プラスチック・データブック」旭化成アミダス株式会社/プラスチック編集部共編、189ページ等に記載されている。

【0064】

2つの高分子のSP値の差が1~9 (MJ/m³)^{1/2}であると、非相溶化による島成分ドメインの円形化と超微分散化が両立させやすく好ましい。例えば、N6とPETはSP値の差が6 (MJ/m³)^{1/2}程度であり好ましい例であるが、N6とPEはSP値の差が11 (MJ/m³)^{1/2}程度であり好ましくない例として挙げられる。

【0065】

高分子同士の融点差が20℃以下であると、特に押出混練機を用いた混練の際、押出混練機中での融解状況に差を生じにくいため高効率混練しやすく好ましい。ここで、非晶性高分子の場合は融点が存在しないためビカット軟化温度あるいは熱変形温度でこれに代える。

【0066】

さらに、溶融粘度も重要であるり、島を形成するポリマーの方を低く設定すると剪断力による島ポリマーの変形が起こりやすいため、島ポリマーの微分散が進みやすくナノファイバー化の観点から好ましい。ただし、島ポリマーを過度に低粘度にすると海化しやすくなり、繊維全体に対するブレンド比を高くできないため、島ポリマー粘度は海ポリマーの粘度の1/10以上とすることが好ましい。また、海ポリマーの溶融粘度は紡糸性に大きな影響を与える場合があり、海ポリマーとして100 Pa・s以下の低粘度ポリマーを用いると島ポリマーを分散させやすく好ましい。また、これにより紡糸性を著しく向上できるのである。このとき、溶融粘度は紡糸の際の口金温度で剪断速度1216 sec⁻¹での値である。

【0067】

また、曳糸性や紡糸安定性を高めるために、口金温度は海高分子の融点から25℃以上、口金から冷却開始までの距離を1~15 cmとし、糸の冷却を行うことが好ましい。

【0068】

紡糸速度は紡糸過程でのドラフトを高くする観点から高速紡糸ほど好ましく、100以上のドラフトが、ナノファイバー直径を小さくする観点から好ましい。また、高分子アロイ繊維を延伸・熱処理を施すことが好ましいが、延伸予熱温度は島成分高分子のガラス転移温度(T_g)以上の温度が、糸斑を小さくする点で好ましい。

【0069】

本製造方法は、以上のような高分子の組み合わせ、紡糸・延伸条件の最適化を行うことで、島成分高分子が数十nmに超微分散化し、しかも糸斑の小さな高分子アロイ繊維を得ることを可能にするものであり、ある断面だけでなく長手方向のどの断面をとっても単繊維数平均直径バラツキの小さなナノファイバーの「高分子アロイ繊維」とすることができるのである。

【0070】

以上の方法によって紡糸される「高分子アロイ繊維」は、通常単糸繊維は1~15 dtex (10~40 μm)であり、該繊維フィラメント集めた集束糸(5千dtex以下)として得られる。また、繊維の平均直径にもよるが、該「高分子アロイ繊維」単糸はナノファイバーの前駆体の島成分が数千~数百万本(数wt%~80wt%)海成分に分散している(図2参照)。

【0071】

次に、ナノファイバー合成紙の作製方法について説明する。

【0072】

「高分子アロイ繊維」からナノファイバー短繊維からなる合成紙を作製するには、「高分子アロイ繊維」の集束糸の状態で脱海した後カットし脱海短繊維にするか(先脱海法)

、「高分子アロイ繊維」の集束糸をカットしてから脱海し脱海短繊維（後脱海法）にするかどちらかの方法で、脱海後にナノファイバー短繊維を得る。得られた脱海短繊維を叩解機によって、ナノファイバーをバラバラになるまで分散しフィブリル化し、該フィブリルを抄紙し合成紙を得る方法である。

【0073】

先脱海法の場合、初めに通常「高分子アロイ繊維」集束糸（5千d t e x以下）のカセの状態やさらに集束したトウ（5千～数百万d t e x）の状態、海成分を溶解可能な溶媒で除去し、水洗乾燥した後、ギロチンカッターやスライスマシンで適切な繊維長にカットされる。後脱海法の場合、初めに「高分子アロイ繊維」集束糸のカセの状態やさらに集束したトウの状態をギロチンカッターやスライスマシンで適切な繊維長にカットした後、海成分を溶解可能な溶媒で除去し、水洗乾燥した後される。

【0074】

適切な短繊維のカット長は、0.1～20mmにカットすることが好ましく、さらに、0.1～5mmにカットすることが好ましい。

【0075】

作製された「高分子アロイ繊維」の集束糸やトウ、カット短繊維は、この状態で海成分を除去される。除去可能な薬品や溶媒は、後脱海法と同様に海成分やナノファイバー高分子によって、苛性ソーダや苛性カリなどの薬品やトリクレン、リモネン、キシレンなどの有機溶媒が好ましい。該集束糸やトウの場合、カセの状態やカセ枠に巻いた状態で脱海することができる。カセ状態の「高分子アロイ繊維」の海成分を溶媒で脱海する場合、「高分子アロイ繊維」のカセの脱海量は、通常20～80%と非常に多く、脱海するに従ってカセの直径方向に体積収縮し、カセ内の「高分子アロイ繊維」間同志が密着し、溶媒が繊維間に浸透できなくなったり、カセ表面が溶解された樹脂で覆われ、その樹脂の除去がだんだん困難になり、最悪の場合団子状になり、「高分子アロイ繊維」の脱海が非常に困難な場合もある。この改善には、単なるカセ状態はやめ、カセ枠に巻き収縮を防止し繊維間の密着をさけることによって、常に溶媒が繊維の間を流れ易くすることが好ましい。この方法によって、「高分子アロイ繊維」の集束糸だけでなく、トウの状態でも脱海が可能である。しかし、脱海を効率的にするには、トウは数十万d t e x以下が好ましく、十万d t e x以下がさらに好ましく、5千d t e x以上が好ましい。

【0076】

アルカリなどの薬品による脱海の場合には、カセ状態でも問題なく海成分を除去できる。これは、薬品の場合、海成分の高分子が加水分解などして、低分子量になり薬液に容易に溶解除去できるためである。また、薬液によって海成分が除去されると繊維間に空隙ができさらに薬液の浸透が向上し、脱海するに従って、脱海速度は加速するため、溶媒型とは異なりカセでも十分脱海が可能になる。アルカリ除去の場合、「高分子アロイ繊維」の海成分をアルカリに溶解されやすい高分子にすることが好ましく、PLA系やPVA系高分子が好ましい。実施例10に示したように、海成分を、実施例1の通常の共重合PETから実施例10のPLAに変更したことによって、水酸化ナトリウムの濃度を10%から1%に非常に低濃度化できた。アルカリによる脱海作業は高温高濃度場合非常に危険なため作業効率が悪く、装置的にもれや腐食の関係から非常に限定された装置しか使用ができなかった。また、脱海後の残存アルカリ処理も高濃度なため、中和するにも中和発熱をさけるための大きな中間浴槽で徐々に薄めながら中和する必要があった。低濃度化によって、このような危険な作業を回避でき、かつ効率的脱海ができるようになり、廃液処理工程への負荷も軽減することができた。

【0077】

次に、カットされた「高分子アロイ繊維」短繊維の脱海であるが、カットされた短繊維を溶媒か薬液中に入れ、攪拌機で攪拌しながら海成分を溶解または分解除去する。脱海は通常バッチ処理される。トリクレンなどのような溶媒型の場合、1回目の溶解後の海成分の濃度が6%以下にすることが好ましく、3%以下がさらに好ましい。2回以降徐々に少なくし濃度が0.1wt%以下さらに好ましくは0.01wt%になるまで溶解除去する

ことが好ましい。また、薬液除去の場合は、海成分の濃度が 1 0 % 以下にすることが好ましく、5 % 以下がさらに好ましい。2 回以降徐々に少なくし濃度が 0 . 1 w t % 以下さらに好ましくは 0 . 0 1 w t % になるまで分解除去することが好ましい。短繊維は、各薬品で処理された後に、単繊維直径の大きさに適切なステンレス金網フィルターで濾過し回収した後、薬品を良く洗浄除去し乾燥する。

【0 0 7 8】

「高分子アロイ繊維」の集束糸、トウ、短繊維のいずれの脱海方法であっても、効率的な脱海は、2 回目以降の溶媒、薬品は新しい薬品を使用し、溶解する温度をなるべく高温にし、薬液を常に攪拌する循環することが好ましい。また、薬溶液に対する繊維量比をなるべく小さくし、溶解加工終了後の溶液中の海成分の濃度を小さくすることが好ましい。

【0 0 7 9】

1 回目以降の薬液処理の各工程間で、薬液を含んだ集束糸、トウ、短繊維は、遠心分離器で、水分率が約 5 0 ~ 2 0 0 w t % 程度に脱水することが好ましい。脱水を 5 0 % 以下まで脱水すると、ナノファイバーのため繊維間の密着性がよすぎるので、かえって次の脱海工程の薬液の浸透がし難くなり、脱海効率が落ちるためである。さらに、脱海効率や脱海レベルを向上するには、薬液処理を複数行う場合、各薬液後に水洗し繊維に付着した海成分を除去し、その後の薬液に混入する海成分量を少なくすることが好ましい。溶媒または薬品による脱海が終了したら、繊維に付着する海成分が 0 . 1 w t % さらに好ましくは 0 . 0 1 w t % 以下になるまで洗浄する。

【0 0 8 0】

先脱海法の場合、脱海された集束糸、トウは、ギロチンカッターやスライスマシンで、ナノファイバーの用途目的や単繊維直径によって適切な繊維長にカットすることができる。

【0 0 8 1】

集束糸やトウは、カットされる前の水分率が 2 0 ~ 1 0 0 % であることが好ましい。脱海後の繊維は、水分を含んだ方が集束性が良好で、カットする精度も向上し、カット長の均一性も向上する。また、カット時の発熱も抑制されカット用刃への付着も抑制されカット効率も向上する。さらに、集束糸、トウへ油剤を 0 . 0 1 ~ 1 w t % (油剤 1 0 0 % とし) 添加することも好ましい。

【0 0 8 2】

上記のように、先脱海法によって得られた脱海後の短繊維を叩解機によってフィブリル化する。フィブリル化は、生産レベルではナイアガラビータ、リファイナーで加工され、実験的には、家庭用ミキサーやカッター、ラボ用粉碎器やミキサーやカッター、バイオミキサー、ロールミル、乳鉢、抄紙用 P F I 叩解機などがある。脱海された繊維は、「高分子アロイ繊維」から海成分が抜けただけで、ナノファイバーが数千~数百万本以上（これがまた複数本再集束している場合もある）集合した繊維である。該ナノファイバーの集合体繊維断面の透過顕微鏡 (T E M) 写真では、ナノファイバーは 1 本 1 本離れて観察され、表面のナノファイバーが少量該表面から遊離することがみられるが、全体のナノファイバーは軽くしごいたり、短繊維を水中にいれ攪拌しただけでは簡単にバラバラにならない。ナノファイバーは非常に細いため、微粒子粉末と同様に繊維間の相互作用がかなり強く凝集力が大きいためと考えられる。

【0 0 8 3】

このため、ナノファイバーは、該叩解機によってバラバラにすることが重要である。叩解機の中でも、カッターや粉碎的な羽根を有する装置は繊維を損傷し易く、繊維をバラバラにする効果と同時に繊維を切断し繊維長をどんどん短くする欠点がある。ナノファイバーは繊維間凝集力が強いのに反して繊維が細いので、カッターや粉碎的な羽根を有する装置では繊維の損傷が強く、ひどい場合には粉状に粉碎されるおそれがある。このようなおそれを改善するには、繊維を叩くとしても、粉碎やカットする力よりむしろ、もみほぐしたり、剪断力をかけて繊維間の凝集力を低下することが好ましい。特に、P F I は内羽根と外容器の周速度差による剪断力によって叩解するため、ナノファイバーが 1 本 1 本にな

るまでの損傷が非常に少なく好ましい。他の装置の叩解でも、打撃力を緩和し繊維への損傷を少なくするため、叩解速度や叩解時の圧力を低減しソフトな条件で加工する方法が好ましい。家庭用やラボ用のミキサーでもソフトな条件で長時間すれば、効率は悪いが品質的にはナノファイバーまで叩解することができる。

【0084】

叩解は、1次叩解と2次叩解に分けて叩解することが好ましい。1次叩解は、ナノファイバー集束糸を軽く砕いて、集合数をかなり小さくしておくことが好ましい。1次叩解によって、繊維のフィブリル化の程度を表す濾水度が500以下になることが好ましく、350以下で5以上がさらに好ましい。ナノファイバーの濾水度を測定する場合、叩解され水中に小さく分散したナノファイバーが濾水度容器内のフィルターの目を詰まらせる部分も含まれるが、このことも含めた上での濾水度の値である。ナイアガラビーターやリファイナーで1次叩解する場合の繊維の濃度は、通常5%以下が好ましく、0.1~1%がさらに好ましい。多すぎると分散性や均一性が悪く、少なくすぎると効率が悪い。1次叩解は、ナイアガラビーターやリファイナーなどの叩解機の設定クリアランスを大きめに例えば0.5~2mm程度にすることが好ましく、圧力、加工時間も低減し加工することによって可能である。また、ラボ用粉碎器、ミキサー、カッターでも条件をソフトにすることによって可能である。叩解されたナノファイバーフィブリルは、フィルターで濾過捕集し、脱水機で水分率が50~200%になるように脱水し保管することが好ましい。

【0085】

2次叩解は、該1次叩解されたナノファイバーをさらに叩解することによって得られる。ナイアガラビーターやリファイナー、PFIなどの叩解機の設定クリアランスは0.1~1.0mmが好ましく、0.1~0.5mmがさらに好ましく、加圧も小さくソフトに加工することが好ましい。リファイナーの叩解機の場合、内蔵される加工刃の形状を変更できるが、切断よりもみ効果や剪断効果のある形状のものが好ましい。特に、ナノファイバーの場合2次叩解を実験的に行うにはPFI装置が最適である。PFIは内羽根と外容器の周速度差による剪断力によって叩解するため、ナノファイバーが1本1本になるまでの損傷が非常に少なくより好ましい。また、叩解加工する時の繊維濃度を5~20%と高くでき、装置の叩解部分が常時繊維に均一にあたるので、叩解に従って繊維が細くなりナノファイバーになり強力が低下しても、該繊維がさらに繊維長方向に切断したり粉末化したりせず均一なフィブリル化が可能になる。また、2次叩解によって得られたナノファイバーフィブリルの濾水度は350以下が好ましく、200以下がさらに好ましく、100以下で5以上がさらに好ましい。濾水度は繊維のフィブリル化された程度を表す指標で、実施例のO. ナノファイバーの濾水度試験方法(JIS P 8121「パルプのろ水度試験方法」)で評価できる。濾水度が350を超えるとフィブリル化度小さくフィブリル化が十分されていない繊維が残ることになり、2次叩解時のフィブリル化が不均一となるので、濾水度が350以下であることが好ましい。ナイアガラビーターやリファイナー、家庭用やラボ用のミキサー、カッター類は水中で加工するため、叩解に従って細くなって浮遊する繊維にも局所的繰返し当たり切断や破碎効果が大きく、繊維長方向に切断したり粉末化し易い。該装置の場合、刃の形状、回転スピード、加圧条件などの叩解条件をソフトにして叩解することが好ましい。叩解されたナノファイバーフィブリルは、水溶液中で叩解する場合はフィルターで濾過捕集し、脱水機で水分率が50~200%になるように脱水し保管することが好ましい。

【0086】

次に、ナノファイバーフィブリルのスラリーを調整する。

【0087】

ナノファイバーフィブリルと分散剤を攪拌機に入れ所定の濃度に分散する。作製するナノファイバーの単繊維直径や目付にもよるが、ナノファイバーフィブリルの濃度は、0.01~1.0wt%が好ましい。ナノファイバーは凝集し易いので、凝集を防止するため、なるべく低濃度で分散調整することが好ましい。さらに、ナノファイバーフィブリルそ

のまま抄紙すると不均一な合成紙になるので、分散剤を添加することが好ましい。分散剤は、ナノファイバーの高分子の種類によって、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の物が選択されるが、同じ分散剤でもその分子量や繊維の濃度や他の配合剤の影響を受けるので、ナノファイバーの種類、用途の目的毎に適切に選択され、スラリーを調整する。分散剤の濃度は、0.01~1.0%が好ましい。1 μ m以上の極細短繊維だけで抄紙した場合、繊維が絡み合えず抄紙が困難であるが、ナノファイバーの場合、ナノファイバーフィブリルだけでも抄紙可能であり、ナノファイバーフィブリルの目付は50 g/m²以下が好ましく、30 g/m²以下がさらに好ましく、10 g/m²以下で0.5 g/m²以上がさらに好ましい。単繊維直径や分散性が良好であれば、2 g/m²以下の目付も可能である。また、ナノファイバーだけで抄紙する場合は、やや繊維長を長目することが好ましく、1~6 mmが好ましく、2~3 mmがさらに好ましい。

【0088】

さらに必要に応じて、バインダーを用いることができる。バインダー用繊維としては、天然パルプ（木材パルプ、麻パルプ、楮、みつまたなど）、低融点や低軟化点を有する易融化繊維が好ましく、PEやPP系繊維、PLA系繊維、Pst系繊維、共重合PAや共重合PES系繊維、易融化成分を鞘成分とする複合繊維などが好ましい。また、後で処理する海成分を除去可能な薬品や溶媒に対する耐薬品性が良好なバインダー用繊維が好ましい。しかし、市販バインダー用繊維は通常10 μ m以上と太く、均一性に欠けるので、単繊維直径が1~10 μ mの極細繊維のバインダーが好ましい。また、樹脂系のバインダーが好ましい。樹脂としては、ポリウレタン系、ポリフェノール系、ポリアクリル酸系、ポリアクリルアミド系、エポキシ系、シリコン系、フッカビニリデン系高分子が好ましい。該スラリーに強度、耐引裂性、耐摩耗性、制電性、表面光沢、平滑性、柔軟性、風合いなどの性能を改善するための改質剤、添加剤を併用することができる。該スラリーを抄紙機のスラリー用ボックスに投入し、通常の機械式抄紙機で抄紙する。抄紙機は長編抄紙機、丸編抄紙機のどちらでも可能であるが、長編抄紙機がより好ましい。ラボ的には、市販のシート抄紙機で抄紙可能であり、25 cm角のシートの容器に該ナノファイバーフィブリルスラリーを投入し、フィルターで濾過し、脱水、乾燥すれば「高分子アロイ繊維」合成紙を得ることができる。

【実施例】

【0089】

以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明する。なお、実施例中の測定方法は以下の方法を用いた。

【0090】

A. 高分子の溶融粘度

東洋精機キャピログラフ1Bにより高分子の溶融粘度を測定した。なお、サンプル投入から測定開始までの高分子の貯留時間は10分とした。

【0091】

B. 融点

Perkin Elmer DSC-7を用いて2nd runで高分子の融解を示すピークトップ温度を高分子の融点とした。この時の昇温速度は16 $^{\circ}$ C/分、サンプル量は10 mgとした。

【0092】

C. TEMによる紡糸・延伸後の「高分子アロイ繊維」ナノファイバー横断面観察
繊維の横断面方向に超薄切片を切り出し、透過型電子顕微鏡（TEM）で繊維横断面を観察した。また、ナイロンはリンタンングステン酸で金属染色した。

【0093】

TEM装置 : 日立社製H-7100FA型

D. 「高分子アロイ繊維」中の島成分（ナノファイバー前駆体成分）の単繊維数平均直径

単繊維直径の平均値は以下のようにして求める。すなわち、TEMによる島成分横断面

写真を画像処理ソフト (WINROOF) を用いて単繊維直径を測定し、個々のデータを積算後、全数で除して単純平均値を求めた。これを「単繊維数平均直径」とした。この時、平均に用いる島成分数は同一横断面内で無作為抽出した 300 本の単繊維直径を測定したが、これを島成分集合体長さとして互いに 10 m 離れた 5 カ所で行い、合計 1500 本の単繊維数平均直径を用いて、(2)、(3) 式から計算した。

【0094】

E. 「高分子アロイ繊維」中ナノファイバーの単繊維比率の和 P_a

ナノファイバーの単繊維比率の和 P_a は、上記測定した単繊維直径データから「発明を実施するための最良の形態」中の (4) 式で P_a を求める。 P_a が大きいほどバラツキが小さくなる。

【0095】

F. 「高分子アロイ繊維」中島成分 (ナノファイバー前駆体) の単繊維直径の集中度指数

ナノファイバーの直径の集中度指数は、「発明を実施するための最良の形態」中の (6) 式で P_b 評価する。これは、単繊維の数平均直径付近の直径の集中度を意味しており、この P_b 比率が高いほどバラツキが小さいことを意味している。

【0096】

G. 合成紙の SEM 観察

ナノファイバー合成紙の任意の場所から 10 cm 角の合成紙を 10 枚カットし、各合成紙の各任意の場所で 5 mm 角のサンプルを採取し、白金を蒸着し、日立製作所製超高分解能電解放射型走査型電子顕微鏡 (UHR-FE-SEM) で合成紙表面を観察する。

【0097】

H. 合成紙ナノファイバーの単繊維数平均直径

単繊維数平均直径 ϕ_m ((2) 式参照) は以下のようにして求める。すなわち、上記 G. 合成紙の SEM 観察によって得られたナノファイバー表面写真を画像処理ソフト (WINROOF) を用いてナノファイバーの単繊維直径を測定し、その単純平均値を求め、これを「単繊維数平均直径」とした。この時、平均に用いるナノファイバー測定数は、上記 5 mm 角の合成紙サンプル表面内で無作為抽出した 30 本の単繊維直径を測定し、さらに、各 10 cm 角合成紙 10 枚のデータを取り、合計 300 本の単繊維直径のデータから単純平均して求めた。単繊維間の一部が接合した場合の繊維径は、断面を推定し単繊維数平均直径を求めることができる。また、異形断面の繊維場合は、まず、単繊維の断面積を測定し、その面積を仮に断面が円の場合の面積に換算する。該面積から単繊維数平均直径が算出求められる。ここで、単繊維直径の平均値は、まず、300 本の単繊維の直径を n m 単位で小数点の 1 桁目まで写真から測定する。該 300 本の単繊維直径を合計し、その単純平均値を求め、これを「単繊維数平均直径」と本発明では呼ぶ。

【0098】

I. 合成紙ナノファイバーの単繊維比率の和 P_a の評価

該単繊維比率の和 P_a は、上記測定した「合成紙ナノファイバーの単繊維直径」データから「発明を実施するための最良の形態」中の (4) 式から求める。 P_a が大きいほどバラツキが小さくなる

J. ナノファイバーの単繊維直径の集中度指数の評価

該単繊維直径の集中度の評価 P_b は、上記測定した「合成紙ナノファイバーの単繊維直径」データから「発明を実施するための最良の形態」中の (6) 式で評価する。これは、単繊維の数平均直径付近のバラツキの集中度を意味しており、この繊維度比率が高いほどバラツキが小さいことを意味している。

【0099】

K. 合成紙の厚み

ナノファイバー合成紙の任意の場所から 10 cm 角の合成紙を 10 枚カットし、各 1 枚について 10 箇所測定する。マイクメータ付きの試料台にのせ、20℃、65% でマイクロメータで測定し、全データを合計し単純平均し、厚み t (μ m) を測定する。

【0100】

L. 合成紙の目付、密度

ナノファイバー合成紙の任意の場所から10cm角の合成紙を10枚カットし、各1枚毎の重量(g)を20℃、65%で測定し、5枚の平均重量を0.01m²で除して、目付M(g/m²)を算出する。また、密度は、該目付Mを上記で測定した平均厚みをcm単位にした値で除して、平均密度(g/cm³)を算出する。

【0101】

M. 合成紙の孔面積

合成紙の平均孔面積は以下のようにして求める。G. 合成紙のSEM観察において、孔面積用SEM写真の倍率は、単繊維数平均直径 ϕm (nm)とすると次式の倍率K(±30%内の倍率)で撮影する。

【0102】

$$K = 2500000 / \phi m \quad (7)$$

単繊維数平均直径の測定で得られたSEM写真上に、該単繊維数平均直径の20倍の長さを1辺(50mm:どの倍率でも一定)とする正方形の枠を任意の場所に描く。枠内の繊維画像を画像処理ソフト(WINROOF)に取込み、SEM写真上に均等間隔で任意の8本以上の輝度分布測定用ライン上の各繊維の輝度分布を画像を2値化するため測定する。表面輝度が高い方から10本の繊維を選択し、その輝度を平均し平均高輝度 L_h とする。平均高輝度 L_h の50%の輝度をしきい値 L_u として、輝度 L_u 以下の繊維を画像処理(Threshold機能)で消去する(この処理で表面部分付近の孔を選択したことになる)。選択された繊維に囲まれた面積 A_i (nm²)を画像処理で全数測定する(手作業、コンピュータ自動方式どちらでも可能)。全面積データの中、単繊維数平均直径 ϕm の2乗の64%(nm²)以下の孔は除外する。残りの全面積 A_i を積算し、その残りの個数 n 数で除して平均孔面積を計算する。

【0103】

N. ナノファイバーの重量混合率の測定法

ナノファイバーを含む複合や混合合成紙中のナノファイバーの重量混合率は、合成紙の断面を超高解像型電子顕微鏡(SEM)で観察し評価する。初めに、合成紙を包埋用樹脂(エポキシ樹脂、硬化型ポリエステル樹脂に包埋し、その樹脂を合成紙の断面が露出するようにダイヤモンドカッターやマイクロームでカットする。カットした試料をサンドペーパーや研磨材で研磨後良く水洗し低温で乾燥する。試料に白金を蒸着し、日立製作所製超高分解能電解放出型操作電子顕微鏡で合成紙断面写真を得る。まず、写真中の繊維について、合成紙中の直径が200nm以下のナノファイバー繊維と単繊維数平均直径1 μm 以上の繊維に区分する。繊維のバラツキを考慮して、平均直径1 μm 以上の繊維の場合の実際の測定では0.5 μm 以上の繊維についても区分に入れる。

【0104】

断面写真を画像処理ソフト(WINROOF)を用いて各繊維断面積を測定し、両繊維の断面積について積算し、ナノファイバーの総面積を S_n 、0.5 μm 以上の繊維の総面積を S_f とする。また、ナノファイバーの比重を ρ_n 、0.5 μm 以上の繊維の比重を ρ_f とし、ナノファイバーの重量混合率を α (%)、1 μm 以上の繊維の重量混合率を β (%)とすると次式で計算する。

【0105】

$$\alpha = 100 / (1 + (S_f * \rho_f) / (S_n * \rho_n)) \quad (8)$$

$$\beta = 100 / (1 + (S_n * \rho_n) / (S_f * \rho_f)) \quad (9)$$

評価用試料は、合成紙から任意の箇所5箇所をとり、上記の方法で α 又は β を求め、その平均値を各繊維の重量混合率とする。

【0106】

O. ナノファイバーの濾水度試験方法

JIS P 8121「パルプのろ水度試験方法」のカナダ標準ろ水度試験方法に従って、熊谷機器(株)製カナディアンフリーネステスターで測定した。20℃の室でナノファ

イバーの $0.30 \pm 5\%$ 濃度の水溶液を 1 リットル秤量し、カナディアンフリーネステスターに投入し 3 回測定し単繊維数平均直径した。該 J I S の補正表を使用し、 0.30% からの濃度のずれによるデータ補正を行い濾水度とする。

【0107】

P. 合成紙の通気性

J I S-1096「定圧式織物通気度試法」に従って、大栄科学精器製作所製フラージール型定圧式織物通気度試機で測定した。ナノファイバー合成紙の任意の場所を 10 cm 角に 5 枚カットし、各合成紙の通気量 Q_a ($\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$) を 20°C 、 65% で測定し、単純平均した。

【0108】

Q. 力学特性

ナノファイバー合成紙の任意の場所から幅 2 cm、長さ 18 cm の合成紙を 5 枚カットし、初期試料長 = 10 cm、引張速度 = 20 cm/分とし、J I S L1013 に従って引張試験を行った。測定破断時の荷重値を初期紙幅で割った値を強度 (N/cm) とし、その破断時の伸びを初期試料長で割った値を伸度 (%) とし、10 枚の合成紙について測定し単純平均した。

【0109】

R. 吸湿性 (ΔMR)

合成紙サンプルを秤量瓶に 1 ~ 2 g 程度はかり取り、 110°C に 2 時間保ち乾燥させ重量を測定し ($W0$)、次に対象物質を 20°C 、相対湿度 65% に 24 時間保持した後重量を測定する ($W65$)。そして、これを 30°C 、相対湿度 90% に 24 時間保持した後重量を測定する ($W90$)。そして、以下の式にしたがい計算を行う。

【0110】

$$\text{MR}65 = [(W65 - W0) / W0] \times 100\% \quad \dots\dots (1)$$

$$\text{MR}90 = [(W90 - W0) / W0] \times 100\% \quad \dots\dots (2)$$

$$\Delta\text{MR} = \text{MR}90 - \text{MR}65 \quad \dots\dots (3)$$

以下、実施例について説明するが、実施例と比較例の作製条件や合成紙の規格、性能の比較データを表 1 に示した。

【0111】

実施例 1

熔融粘度 $53 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (262°C 、剪断速度 121.6 sec^{-1})、融点 220°C の N6 (20 重量%) と熔融粘度 $310 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (262°C 、剪断速度 121.6 sec^{-1})、融点 225°C のイソフタル酸を 8 mol%、ビスフェノール A を 4 mol% 共重合した融点 225°C の共重合 PET (80 重量%) を 2 軸押し出し混練機で 260°C で混練して b^* 値 = 4 の高分子アロイチップを得た。なお、この共重合 PET の 262°C 、 1216 sec^{-1} での熔融粘度は $180 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。このときの混練条件は以下のとおりであった。

【0112】

スクリュー型式: 同方向完全噛合型 2 条ネジ

スクリュー : 直径 37 mm、有効長さ 1670 mm、 $L/D = 45.1$

混練部長さはスクリュー有効長さの 28%

混練部はスクリュー有効長さの $1/3$ より吐出側に位置させた。

【0113】

途中 3 個所のバックフロー部有り

高分子供給 : N6 と共重合 PET を別々に計量し、別々に混練機に供給した。

【0114】

温度 : 260°C

ベント : 2 箇所

この高分子アロイを 275°C の溶融部 2 で溶融し、紡糸温度 280°C のスピンプロック 3 に導いた。そして、限界濾過径 $15 \mu\text{m}$ の金属不織布で高分子アロイ溶融体を濾過した

後、口金面温度 262°C とした口金 5 から熔融紡糸した。この時、口金としては吐出孔上部に直径 0.3 mm の計量部を備えた、吐出孔径が 0.7 mm 、吐出孔長が 1.75 mm のものを用いた。そして、この時の単孔あたりの吐出量は 2.9 g/分 とした。さらに、口金下面から冷却開始点（チムニー 6 の上端部）までの距離は 9 cm であった。吐出された糸条は 20°C の冷却風で 1 m にわたって冷却固化され、口金 5 から 1.8 m 下方に設置した給油ガイド 8 で給油された後、非加熱の第 1 引取ローラー 9 および第 2 引取ローラー 10 を介して 900 m/分 で巻取られた。この時の紡糸性は良好であり、24 時間の連続紡糸の間の糸切れはゼロであった。そして、これを第 1 ホットローラーの温度を 98°C 、第 2 ホットローラーの温度を 130°C として延伸熱処理した。この時、第 1 ホットローラーと第 2 ホットローラー間の延伸倍率を 3.2 倍とした。

得られた高分子アロイ繊維は 120 d tex 、12 フィラメント、強度 4.0 cN/d tex 、伸度 35%、 $U\% = 1.7\%$ の優れた特性を示した。また、得られた高分子アロイ繊維の横断面を TEM で観察したところ、N6 が島成分（丸い部分）、共重合 PET が海（他の部分）の海島成分構造を示し（図 2 参照）、島成分 N6 の直径は 53 nm であり、N6 が超微分散化した高分子アロイ繊維が得られた。

以下、100% ナノファイバー合成紙について説明する。

【0115】

得られた 120 d tex 、12 フィラメントの「高分子アロイ繊維」をギロチンカッターで 2 mm にカットした。カットした「高分子アロイ繊維」を 98°C 、10% 水酸化ナトリウムで 1 時間処理し、海成分のポリエステル成分を除去しフィルターで濾過し、さらに、含水率が約 100% まで遠心分離器で脱水し短繊維を得た。得られた短繊維を水洗と脱水を 5 回繰返し水酸化ナトリウムを除去しナノファイバー集合体短繊維を得た。ナイアガラビータの容器に約 20 リットルの水と 30 g の該短繊維を投入し、繊維を 10 分間 1 次叩解した。1 次叩解したナノファイバーフィブリルの濾水度は 362 であった。この繊維を遠心分離器で水分を除去し、繊維濃度が 10% の 1 次叩解繊維を得た。この 1 次叩解繊維を PFI 叩解装置で 10 分間 2 次叩解した後脱水しナノファイバーの 10% 濃度フィブリル繊維（NFF）を得た。2 次叩解したナノファイバーフィブリルは濾水度が 64 であった。

【0116】

さらに、10% NFF 5.5 g とアニオン系分散剤を 1 リットルの水と共に離解機機に入れ 5 分間分散した。該離解機中の溶液を実験用抄紙機の容器に入れ、水を追加し 20 リットルの溶液とする。溶液を事前に抄紙用金網ネット上にのせた 25 cm 角のアドバンテック（株）製濾紙 #2 ($5\text{ }\mu\text{m}$) 上に抄紙し、ローラで脱水し、ドラム式乾燥機で半乾燥後濾紙から該合成紙を剥離し再乾燥し、100% ナノファイバーからなる合成紙を得た。

【0117】

得られた合成紙の表面を SEM 観察した結果の例を図 3 に示すが、従来の合成繊維の合成紙と異なり、ナノファイバーのレベルでも均一な径のナノファイバーが 1 本 1 本まで分散した合成紙が得られた。得られた合成紙は、非常に薄いピンホールがなく均一な合成紙であった。合成紙の単繊維直径の分布を表 2 に示した。該分布から計算された単繊維数平均直径は 57 nm であり、単繊維比率の和 P_a は 100% であり、単繊維直径の集中度指数 P_b は 64% であり、繊維径が非常に均一で、合成紙の目付も 8.4 g/m^2 と非常に小さく、厚みも $30\text{ }\mu\text{m}$ と薄いナノファイバー合成紙が得られた。また、ナノファイバー 100% であったが、ナノファイバー同志の凝集力や交絡の強さによってバインダーがなくても良好に抄紙することができた。得られたナノファイバー合成紙は、 8.4 g/m^2 と非常に薄い、強度的にも 2.2 N/cm 、伸度が 12% と実用的に問題がないものが得られた。また、得られた合成紙は、均一な単繊維直径のナノファイバーが均一に分散されているため、孔面積も $0.0033\text{ }\mu\text{m}^2$ と小さく均一であった。孔面積は実施例の測定法によって測定したが、孔面積を測定するに余分な繊維を削除するための条件は、最高平均輝度 L_h は、91.6 であり、その 50% が消去輝度レベルは 45.8% であり、消去後の測定画像例を図 4 に示した。本発明合成紙は、このような微細な孔面積を有し、

さらにナノファイバーの分散性、均一性が良好なことから、大きなピンホールがなく均一なため、通気量も $0.35 \text{ (cc/cm}^2/\text{sec)}$ と小さく、密閉力が高い合成紙が得られた。

【0118】

また、通常の市販紙の密度は 0.5 g/cm^3 程度に対して、ナノファイバーの合成紙の密度は 0.28 g/cm^3 と凝集力が大きなナノファイバーの合成紙としては比較的低密度な合成紙が得られた。これは、本発明のナノファイバー合成紙の製法によって、ナノファイバーが良く分散したためと考えられる。今回得られたナノファイバー合成紙の密度は、抄紙後水分除去のため加圧や乾燥処理したが、密度や強度を改善するための、単純加圧や熱プレスなどの加工はしていないので、用途によって調整の可能性がある。ナノファイバー合成紙の吸湿率 (ΔMR) を測定したところ、 6.4% と比較例 10 の従来合成紙の 2.8% に比較し優れた吸湿性を示した。

【0119】

実施例 2

ベース材としてスクリーン紗を使用する場合のナノファイバー合成紙の例を示す。

【0120】

実施例 1 と同様に紡糸し得られた繊維を加工し、ナノファイバーの 10% 濃度フィブリル繊維 (NFF) を得た。該 10% NFF 繊維 5.5 g とアニオン系分散剤を 1 リットルの水と共に離解機機に入れ 5 分間分散した。該離解機中の溶液を実験用抄紙機の容器に入れ、水を追加し 20 リットルの溶液とする。溶液を事前に抄紙用金網ネット上にのせた 25 cm 角の「スクリーン紗 (PET 製、繊維径 $70 \mu\text{m}$ 、孔径 $80 \mu\text{m}$ 角)」上に抄紙し、ローラで脱水し、ドラム式乾燥機で半乾燥後、ナノファイバーとスクリーン紗を剥離しようとしたが剥離できず、スクリーン紗をベース基材としたナノファイバー合成紙を得た。

【0121】

得られた合成紙の表面を SEM 観察した結果、スクリーン紗の格子の中央部では実施例 1 と同様に、ナノファイバーのレベルでも均一な径のナノファイバーが 1 本 1 本まで分散していた。しかし、そのナノファイバーは、スクリーン紗用格子の繊維の近くでは格子用繊維にしっかり絡みついているのが観察された。観察された合成紙のナノファイバーの単繊維数平均直径は 58 nm であり、単繊維比率の和 P_a は 100% で 60% 以上であり、単繊維直径の集中度指数 P_b は 66% と 50% 以上であった。ナノファイバーがスクリーン紗の繊維に絡みついたり、ナノファイバー同志の凝集力や交絡の強さによってバインダーがなくてもスクリーン紗から脱落することはなく良好に抄紙することができた。作製されたナノファイバー合成紙は、スクリーン紗の目開き部分の中央部のナノファイバーも均一に分散されており、そのナノファイバー部分に大きなピンホールや破れはなく十分な強度を保持している。得られた合成紙全体は、スクリーン紗をベースにしているため、目付 45.6 g/m^2 、厚み $102 \mu\text{m}$ 、密度 0.45 g/cm^3 の合成紙を得た。全体合成紙から該スクリーン紗 (目付 37.4 g/m^2 、厚み $70 \mu\text{m}$ 、密度が 0.53 g/cm^3) を除去したナノファイバー成分の目付が 8.2 g/m^2 、厚みが $32 \mu\text{m}$ 、密度が 0.26 g/cm^3 であり、ほぼ実施例 1 のナノファイバー 100% の合成紙と同程度のナノファイバー合成紙が得られた。即ち、ナノファイバー合成紙がスクリーン紗上に形成され複合化したためである。ベース材料のスクリーン紗は使用しているが、バインダーも使用せずに複合合成紙が作製されたことになる。得られた合成紙は、スクリーン紗を含んでいるが、スクリーン紗の目開き部分のナノファイバーの密度は、ナノファイバー 100% であり、実施例 1 のナノファイバー合成紙と同様な状態であると考えられる。さらに、該スクリーン紗の補強効果で強度は約 91.2 N/cm 、伸度 34% であるが、実際にはスクリーン紗の目開き部分のナノファイバーが実施例 1 の 100% ナノファイバー同様に伸度が 10 数% 以上程度で破損するが取扱い上では実施例 1 の合成紙より取扱い易い。また、該合成紙は、密度が 0.26 g/cm^3 で、ナノファイバーの単繊維数平均直径が均一なことによって、孔面積も均一で $0.0045 \mu\text{m}^2$ と非常に小さく、さらに、非

常に薄い大きな孔やピンホールがなく均一に抄紙加工されたため、その通気量は $0.27 \text{ (cc/cm}^2/\text{sec)}$ と非常に少なく、ナノファイバー合成紙の特徴の一つである。今回得られたナノファイバー合成紙の密度は、抄紙後水分除去のため加圧や乾燥処理したが、密度や強度を改善するための、単純加圧や熱プレスなどの加工はしていないので、用途によって調整の可能性がある。該ナノファイバー合成紙の吸湿率 (ΔMR) を測定したところ、 5.7% と比較例 10 の従来合成紙の 2.8% に比較し優れた吸湿性を示した。

【0122】

実施例 3

本実施例では、ナノファイバーと直径 $2 \mu\text{m}$ の N6 繊維を混織した合成紙について説明する。

【0123】

実施例 1 と同様に紡糸し得られた繊維を加工し、ナノファイバーの 10% 濃度フィブリル繊維 (NFF) を得た。該 NFF 16.6 g と 2 mm にカットした単繊維数平均直径 $2 \mu\text{m}$ の N6 極細繊維を 0.42 g とアニオン系分散剤を 1 リットルの水と共に離解機機に入れ 5 分間分散した。該離解機中の溶液を実験用抄紙機の容器に入れ、水を追加し 20 リットルの溶液とする。溶液を事前に抄紙用金網ネット上に直接抄紙し、ローラで脱水し、ドラム式乾燥機で乾燥し、 32.3 g/m^2 のナノファイバー 80% 、 $2 \mu\text{m}$ 極細繊維 20% との混合繊維（以下混織という）の合成紙を得た。

【0124】

得られた合成紙の表面を SEM 観察した結果、該混織合成紙のナノファイバー単繊維数平均直径は 59 nm であり、単繊維比率の和 P_a は 100% であり、単繊維直径の集中度指数 P_b は 65% であった。得られたナノファイバー合成紙は、ナノファイバー成分が 80% であったが、問題なく抄紙できただけでなく、抄紙性も良好で 32.3 g/m^2 で混抄した合成紙としては薄く強度的にも 1.5 N/cm 、伸度 7.3% と実用的に問題がないものが得られた。また、SEM による表面観察によれば、極細繊維の中でナノファイバーは若干繊維同志が絡み合った繊維もあるが、大部分は 1 本 1 本までバラバラになって分散しており、ナノファイバーが均一に分散された合成紙が得られた。また、ナノファイバーがその径よりも太い極細繊維を骨材として、蜘蛛の巣のように広がることによって空間が確保され、実施例 2 に比較し厚みは $154 \mu\text{m}$ と嵩高になり、密度も 0.21 g/cm^3 にやや低減したため、通気量は実施例 2 比較し $11 \text{ (cc/cm}^2/\text{sec)}$ とかなり多くすることができ、通気性を必要とする分野への利用が考えられる。このため孔面積も $0.0113 \mu\text{m}^2$ に増加したが、大きな孔やピンホールはなかった。今回得られたナノファイバー合成紙は、抄紙後水分除去のため加圧や乾燥処理したが、密度や強度を改善するための、単純加圧や熱プレスなどの加工はしていないので、用途によって調整の可能性がある。また、該ナノファイバー合成紙の吸湿率 (ΔMR) を測定したところ、 5.1% 比較例 10 の従来合成紙の 2.8% に比較し優れた吸湿性を示した。

【0125】

実施例 4

本実施例は、ナノファイバーを $5 \text{ wt}\%$ 以下混抄する場合について説明する。

【0126】

単繊維直径 $2 \mu\text{m}$ N6 極細繊維とパルプバインダーが主材の合成紙に少量のナノファイバーを混抄しナノファイバー合成紙を作製する。実施例 1 と同様に紡糸し得られた繊維を加工し、ナノファイバーの 10% 濃度フィブリル繊維 (NFF) を得た。濾水度を 450 に調節した木材パルプ 0.22 g 、該 NFF 0.50 g と単繊維直径 $2 \mu\text{m}$ の N6 極細繊維を 1.80 g とアニオン系分散剤を 1 リットルの水と共に離解機機に入れ 5 分間分散した。該離解機中の溶液を実験用抄紙機の容器に入れ、水を追加し 20 リットルの溶液とする。溶液を事前に抄紙用金網ネット上に直接抄紙し、ローラで脱水し、ドラム式乾燥機で乾燥し、 31.6 g/m^2 のナノファイバー 2.4% 、 $2 \mu\text{m}$ 極細繊維 87% 、木材パルプ 10.6% の混織合成紙を得た。

【0127】

得られた合成紙の表面をSEM観察した結果、該合成紙のナノファイバー単繊維数平均直径は59nmであり、単繊維比率の和Paは100%であり、単繊維直径の集中度指数Pbは63%であった。バインダーがあるので、ナノファイバーが少なくとも良好に抄紙可能で、目付31.6g/m²、厚み243μm、強度3.1N/cm、伸度15%の合成紙を得た。今回得られた合成紙は、ナノファイバーを極細繊維内の空間に広げたいため、抄紙後水分除去のため加圧も小さくし乾燥処理した。また、SEMによる表面観察によれば、本実施例では極細繊維の中でナノファイバーが少ないため、実施例3に比較し、繊維同志が絡みが少なく、1本1本までバラバラになって分散しており、ナノファイバーが均一に分散された合成紙が得られた。さらに、実施例3に比較しナノファイバーの量が非常に少なく、密度も0.13g/cm³と低密度であり、孔面積も0.047μm²に増加し、また大きな孔やピンホールはなかった。該合成紙はガスや液体などの流体に対する抵抗が少なく少なくすることが可能であり、該流体中などからの有用成分の分離や吸着、微粒子や異物の除去などの基材として有用である。本実施例合成紙の通気量は実施例3に比較し34(cc/cm²/sec)とかなり通気量を改善することができた。

【0128】

実施例5

本実施例では、低目付ナノファイバー合成紙について説明する。

【0129】

実施例1と同様に紡糸し得られた繊維を加工し、ナノファイバーの10%濃度フィブリル繊維(NFF)を得た。該10%NFF繊維1.5gとアニオン系分散剤を1リットルの水と共に離解機機に入れ5分間分散した。該離解機中の溶液を実験用抄紙機の容器に入れ、水を追加し20リットルの溶液とする。溶液を事前に抄紙用金網ネット上にのせた25cm角のスクリーン紗(PE T製、繊維径70μm、孔径80μm角)上に抄紙し、ローラで脱水、ドラム式乾燥機で半乾燥後、ナノファイバーとスクリーン紗を剥離しようとしたが剥離できず、スクリーン紗をベース基材としたナノファイバー合成紙を得た。

【0130】

得られた合成紙の表面をSEM観察した結果、該合成紙のナノファイバー単繊維数平均直径は57nmであり、単繊維比率の和Paは99.3%であり、単繊維直径の集中度指数Pbは73%であった。該合成紙全体は、スクリーン紗をベースにしているため、目付39.5g/m²、厚み78μm、密度0.51g/cm³、強度91.2N/cm、伸度34%の合成紙を得た。全体合成紙から該スクリーン紗(目付37.4g/m²、厚み70μm、密度が0.53g/cm³)を除去したナノファイバー成分の目付が2.1g/m²、厚みが8.0μm、密度が0.26g/cm³であり、該ナノファイバーだけの合成紙目付としては、2.1g/m²と非常に薄くすることができた。通常の熔融タイプの不織布では10g/m²は非常に困難であるが、ナノファイバーの場合、繊維の本数が多くカバー率が高いので、従来にない薄い合成紙も可能になった。また、ナノファイバーは、スクリーン紗の目開き部分(繊維径70μm、孔径80μm角)全体に均一に蜘蛛の巣のように非常に薄く絡みついているが、ややピンホールが観測された。良好な部分をサンプリングし、通気性を測定した結果、0.66(cc/cm²/sec)とやや通気性が増加したが、若干存在するピンホールの影響がありそうである。孔面積は0.0042μm²と実施例1に比較し増大した。強度は、全体としてはスクリーン紗によって強度的な問題がなく取扱いは容易である。また、目開き部分間に存在するナノファイバーも大きな力が働かなければ問題なかった。

【0131】

実施例6

単繊維数平均直径が114nmのナノファイバー合成紙について説明する。

N6を熔融粘度500Pa·s(262℃、剪断速度121.6sec⁻¹)、融点220℃のN6(50重量%)として実施例1と同様に熔融紡糸を行った。この時の紡糸性は良好であり、24時間の連続紡糸の間の糸切れは1回であった。そして、これをやはり実施

例1と同様に延伸・熱処理して128 d t e x、36フィラメント、強度4.3 c N/d t e x、伸度37%、U%=2.5%の優れた特性を有する高分子アロイ繊維を得た。得られた高分子アロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、実施例1同様、共重合PETが海、N6が島の海島構造を示し、島N6の数平均による直径は110 nmであり、N6が超微分散化した高分子アロイ繊維が得られた。

【0132】

得られた128 d t e x、36フィラメントの「高分子アロイ繊維」をギロチンカッターで2 mmにカットした。カットした「高分子アロイ繊維」を98℃、10%水酸化ナトリウムで1時間処理し、海成分のポリエステル成分を除去しフィルターで濾過し、さらに、含水率が約100%まで遠心分離器で脱水し短繊維を得た。得られた短繊維を水洗と脱水を5回繰返し水酸化ナトリウムを除去しナノファイバー集合体短繊維を得た。ナイアガラビータの容器に約20リットルの水と30 gの該短繊維を投入し、繊維を10分間1次叩解した。この繊維を遠心分離器で水分を除去し、繊維濃度が10%の1次叩解繊維を得た。この1次叩解繊維をPFI叩解装置で10分間2次叩解した後脱水しナノファイバーの10%濃度フィブリル繊維(NFF)を得た。さらに、該10%NFF 5.5 gとアニオン系分散剤を1リットルの水と共に離解機機に入れ5分間分散した。該離解機中の溶液を実験用抄紙機の容器に入れ、水を追加し20リットルの溶液とする。溶液を事前に抄紙用金網ネット上にのせた25 cm角のスクリーン紗(繊維径70 μm、孔径80 μm角)上に抄紙し、ローラで脱水し、ラム式乾燥機で半乾燥後、ナノファイバーとスクリーン紗を剥離しようとしたが剥離できず、スクリーン紗をベース基材としたナノファイバー合成紙を得た。

【0133】

得られた合成紙の表面をSEM観察した結果、単繊維数平均直径は114 nmであり、1~200 nmの単繊維比率の和Paは98.2%であり、単繊維直径の集中度指数Pbは34%であった。今回のN6とポリエステルの系からできるナノファイバーの単繊維数平均直径の集中度指数は100 μmを超えると急に低下するが、この程度の単繊維直径の集中度指数の均一さのナノファイバーであれば十分実用的な繊維である。得られたナノファイバー合成紙は、スクリーン上で抄紙するため問題なく抄紙できた。また、SEMによる表面観察によれば、実施例1と同様にナノファイバーは1本1本までバラバラになっており、ナノファイバーが均一に分散された合成紙が得られた。得られた合成紙全体は、スクリーン紗をベースにしているため、目付46.9 g/m²、厚み111 μm、密度0.42 g/cm³、強度91.2 N/cm、伸度34%の合成紙を得た。全体合成紙から該スクリーン紗(目付37.4 g/m²、厚み70 μm、密度が0.53 g/cm³)を除去したナノファイバー成分の目付が8.7 g/m²、厚みが41 μm、密度が0.21 g/cm³であり、均一なナノファイバー合成紙を得た。また、ナノファイバーが均一分散されたため、大きな孔やピンホールがなく均一なため、通気量も実施例1と同様に0.63 (cc/cm²/sec)と小さく、密閉力が高い合成紙が得られたが、若干通気量は増加した。これは、該合成紙の孔面積が実施例1に比較し、0.0084 μm²に増大し、密度も0.21 g/cm³と低密度になったためである。ファイバーの分散を1本1本までバラバラにしたため、繊維同志が密着した繊維が少ないためと考えられる。

【0134】

実施例7

以下に、単繊維直径2 μmのN6極細繊維合成紙とナノファイバー合成紙との複合合成紙について説明する。

【0135】

最初に極細繊維の合成紙を単繊維直径2 μmのN6極細繊維とパルプバインダーから作製する。2 mmにカットし濾水度を350まで叩解した該N6極細繊維1.85 gと木材パルプ0.22 gとアニオン系分散剤を1リットルの水と共に離解機機に入れ5分間分散した。該離解機中の溶液を実験用抄紙機の容器に入れ、水を追加し20リットルの溶液とする。溶液を事前に抄紙用金網ネット上に抄紙し、ローラで脱水し、ドラム式乾燥機で乾

乾燥し、極細繊維の合成紙を得た。該極細繊維は目付が 33.4 g/m^2 、厚みが $242 \mu\text{m}$ 、密度が 0.14 g/cm^3 である。得られた合成紙を実施例1の実験用抄紙機の新網状にのせたスクリーン紗も代わりにフィルターとして用い、実施例1と同様に該離解機中の10%ナノファイバーフィブリル溶液を実験用抄紙機の容器に入れ、水を追加し20リットルの溶液とする。溶液を事前に抄紙用金網ネット上にのせた25cm角の「該極細繊維」上に抄紙し、ローラで脱水し、ドラム式乾燥機で乾燥し、ナノファイバーと極細繊維の複合合成紙を得た。予め抄紙したN6極細繊維を基材にしているので、ナノファイバーをその基材表面や内部に分散させるようにナノファイバーフィブリルを抄紙すればよく良好に抄紙可能であった。

【0136】

得られた合成紙の表面をSEM観察した結果、該合成紙のナノファイバー単繊維数平均直径は 57 nm 、単繊維比率の和Paは99.3%、単繊維直径の集中度指数Pbは72%であった。全体の合成紙の目付は 42.2 g/m^2 、厚み $285 \mu\text{m}$ 、強度 3.2 N/cm 、伸度16%の合成紙を得た。単に、ナノファイバーが極細繊維合成紙上に積層したとすれば、全体合成紙とN6極細繊維合成紙との差がナノファイバー合成紙になるので、ナノファイバーの目付は 8.8 g/m^2 、厚み $43 \mu\text{m}$ 、密度 0.20 g/cm^3 である。実際には、今回得られたナノファイバー合成紙はナノファイバーを極細繊維内の空間に広がっている。該構成の合成紙を得るため、予め、N6極細繊維合成紙の密度を低くし設定することによって、ナノファイバーを極細繊維間によく分散することができる。本合成紙は密度が 0.15 g/cm^3 と低く孔面積も $0.0174 \mu\text{m}^2$ と大きいため、通気量は実施例3に比較し、 $23 (\text{cc/cm}^2/\text{sec})$ とかなり通気量を改善することができた。該合成紙はガスや液体などの流体に対する抵抗が少なく少なくすることが可能であり、該流体中などからの有用成分の分離や吸着、微粒子や異物の除去などの基材として有用である。

【0137】

実施例8

熔融メルトブロー法の不織布とナノファイバー合成紙との混抄複合紙について説明する。

【0138】

熔融メルトブロー法で作製した単繊維直径が $3 \mu\text{m}$ の嵩高性スパンボンド不織布 30 g/m^2 、厚み $130 \mu\text{m}$ 、密度 0.231 g/cm^3 を抄紙機用のフィルターとして用い、実施例5と同様に該不織布上に10%ナノファイバーフィブリル溶液を抄紙し、極細繊維とナノファイバーとの複合合成紙を得た。

【0139】

得られた合成紙の表面をSEM観察した結果、該合成紙のナノファイバー単繊維数平均直径は 57 nm 、単繊維比率の和Paは99.0%、単繊維直径の集中度指数Pbは63%であった。全体の合成紙の目付は 35.6 g/m^2 、厚み $160 \mu\text{m}$ 、強度 3.5 N/cm 、伸度43%の合成紙を得た。単に、ナノファイバーが極細繊維合成紙上に積層したとすれば、全体合成紙とメルトブロー不織布との差がナノファイバー合成紙になるので、ナノファイバーの目付は 5.6 g/m^2 、厚み $30 \mu\text{m}$ 、密度 0.19 g/cm^3 である。メルトブロー不織布を利用し、実施例7の極細繊維不織布と同様に極細繊維の空間にナノファイバーを均一に分散することができた。このため、該合成紙の密度が 0.23 g/cm^3 と低くなり、孔面積も $0.0153 \mu\text{m}^2$ と大きいため、通気量は実施例3に比較し $15 \text{ cc} (\text{cc/cm}^2/\text{sec})$ とかなり通気量を改善することができた。実施例7に比較し、繊維径が太く見かけ上密度は高いが、繊維本数が少なく空間の孔は実施例7と大きな差がなかった。該合成紙はガスや液体などの流体に対する抵抗が少なく少なくすることが可能であり、該流体中などからの有用成分の分離や吸着、微粒子や異物の除去などの基材として有用である。

【0140】

実施例9

高分子アロイ繊維の脱海を先脱海後カット加工するナノファイバー合成紙について説明する。実施例1と同じ方法で同じ高分子アロイ繊維を得た。得られた120 d t e x、12フィラメントの高分子をカセにして、10%水酸化ナトリウム溶液で98℃、一時間処理し海成分のポリエステル成分を除去後水洗し乾燥した。脱海された高分子アロイ繊維ギロチンカッターで2mmにカットし、実施例2と同様に抄紙し、ナノファイバーとスクリーン紗が一体化したナノファイバー合成紙を得た。

【0141】

得られた合成紙の表面をSEM観察した結果、単繊維数平均直径は59nmであり、1~200nmの単繊維比率の和Paは98.4%であり、単繊維直径の集中度指数Pbは71%であった。該合成紙全体は、スクリーン紗をベースにしているため、目付46.5g/m²、厚み108μm、密度0.44g/cm³、強度91.2N/cm、伸度34%の合成紙を得た。全体合成紙から該スクリーン紗（目付37.4g/m²、厚み70μm、密度が0.53g/cm³）を除去したナノファイバー成分の目付が9.1g/m²、厚みが38μmであり、実施例2と同様な合成紙を得た。該合成紙の孔面積は、0.0051μm²と小さく、密度も0.24g/cm³であり、通気量を測定した結果、0.33(cc/cm²/sec)と小さく、実施例2と同程度に密閉力が高いナノファイバー合成紙が得られた。

【0142】

実施例10

海成分がPLAの高分子アロイ繊維からナノファイバー合成紙を得る場合について説明する。実施例1で用いたN6と重量平均分子量12万、熔融粘度30Pa·s（240℃、2432sec⁻¹）、融点170℃のポリL乳酸（光学純度99.5%以上）を用い、N6の含有率を20重量%とし、混練温度を220℃として実施例1と同様に熔融混練し、b*値=3の高分子アロイチップを得た。なお、ポリL乳酸の重量平均分子量は以下のようにして求めた。試料のクロロホルム溶液にTHF（テトラヒドロフラン）を混合し測定溶液とした。これをWaters社製ゲルパーミテーションクロマトグラフィー（GPC）Waters2690を用いて25℃で測定し、ポリスチレン換算で重量平均分子量を求めた。なお、実施例1で用いたN6の240℃、2432sec⁻¹での熔融粘度は57Pa·sであった。また、このポリL乳酸の215℃、1216sec⁻¹での熔融粘度は86Pa·sであった。

【0143】

これを熔融温度230℃、紡糸温度230℃（口金面温度215℃）、紡糸速度3500m/分で実施例1と同様に熔融紡糸を行った。この時、口金として口金孔径0.3mm、孔長0.55mmの通常の紡糸口金を使用したが、バラス現象はほとんど観察されず、実施例1に比べても大幅に紡糸性が向上し、120時間の紡糸で糸切れは0回であった。この時の単孔吐出量は0.94g/分とした。これにより、92 d t e x、36フィラメントの高配向未延伸糸を得たが、この強度は2.4cN/d t e x、伸度90%、沸騰水収縮率43%、U%=0.7%と高配向未延伸糸として極めて優れたものであった。特に、実施例1に比べバラスが大幅に減少したのに伴い、糸斑が大幅に改善された。

【0144】

この高配向未延伸糸を延伸温度90℃、延伸倍率1.39倍、熱セット温度130℃として実施例1と同様に延伸熱処理した。得られた延伸糸は67 d t e x、36フィラメントであり、強度3.6cN/d t e x、伸度40%、沸騰水収縮率9%、U%=0.7%の優れた特性を示した。得られたポリマーアロイ繊維の横断面をTEMで観察したところ、ポリL乳酸が海（薄い部分）、N6が島（濃い部分）の海島構造を示し、島N6の数平均による直径は55nmであり、N6がナノサイズで均一分散化した高分子アロイ繊維が得られた。

【0145】

得られた67 d t e x、36フィラメントの「高分子アロイ繊維」を2000Dに集束しギロチンカッターで2mmにカットした。カットした「高分子アロイ繊維」を98℃、1

%水酸化ナトリウムで1時間処理し、海成分のポリエステル成分を除去しフィルターで濾過し、さらに、含水率が約100%まで遠心分離器で脱水し短繊維を得た。海成分を、実施例1の共重合PETから本実施例のPLAに変更したことによって、水酸化ナトリウムの濃度を10%から1%に非常に低濃度化で脱海することが可能になった。その後、加工は実施例1と同様に行い、ナノファイバー100%のナノファイバー合成紙を得た。得られた合成紙の表面をSEM観察した結果、実施例と同様に、均一な径のナノファイバーが1本1本まで分散した合成紙が得られた。単繊維数平均直径は56nmであり、単繊維比率の和Paは100%であり、単繊維直径の集中度指数Pbは62%であり、繊維径が非常に均一で、合成紙の目付も8.4g/m²と非常に小さく、厚みも34μmと薄いナノファイバー合成紙が得られた。また、実施例1と同様にバインダーがなくても良好に抄紙することができた。得られたナノファイバー合成紙は、8.8g/m²と非常に薄い、強度的にも2.0N/cm、伸度が13%と実用的に問題がないものが得られた。また、該合成紙は、均一な単繊維直径のナノファイバーが均一に分散されているため、孔面積も0.0037μm²と小さく均一であった。該孔面積は実施例の測定法によって測定したが、孔面積を測定するに余分な繊維を削除するための条件は、最高平均輝度Lhは、88.4であり、その50%が消去輝度レベルは44.2%であった。また、通気量も0.37(cc/cm²/sec)と小さく、密度も0.26g/cm³で密閉力が高い合成紙が得られた。

【0146】

得られたナノファイバー合成紙の吸湿率(ΔMR)を測定したところ、6.1%と比較例10の従来合成紙の2.8%に比較し優れた吸湿性を示した。

【0147】

比較例1、2、3

溶融粘度180Pa·s(290℃、剪断速度121.6sec⁻¹)、融点255℃のPETを島成分に、溶融粘度100Pa·s(290℃、剪断速度121.6sec⁻¹)、ビカット軟化温度107℃のポリスチレン(PS)を海成分に用いて、特開昭53-106872号公報の実施例1記載のように海島成分複合糸を得た。そして、これをやはり特開昭53-106872号公報の実施例記載のようにトリクロロエチレン処理によりPSを99%以上除去して超極細繊維を得た。この繊維横断面をTEM観察したところ、極細繊維の単繊維直径は2.0μmと大きいものであった。

【0148】

得られた繊維の海成分を脱海後、2mm(比較例1)、3mm(比較例2)、5mm(比較例3)に切断し極細繊維の各短繊維を得た。各短繊維を各2g(30g/m²相当)を採取し1リットルの水と共に離解機機に入れ5分間分散した。該離解機中の溶液を実験用抄紙機の容器に入れ、水を追加し20リットルの溶液とし分散剤としてアニオン系分散剤を0.2%添加した。溶液をメッシュ#100の抄紙用金網ネット上にさらにアドバンテック(株)製5μm仕様濾紙#2上に抄紙したが、各繊維長の極細繊維とも繊維がバラバラになり濾紙から分離できず合成紙として試料を取出すことはできなかった。極細繊維はナノファイバーと異なり、繊維同志の凝集力が小さく単独では抄紙することが難しいと考えられる。

【0149】

比較例4、5、6

比較例1と同様に単繊維直径が2.0μmの極細繊維を得た。得られた繊維の海成分を脱海後、3mmに切断し極細繊維の各短繊維を得た。各短繊維を各2g(目付30g/m²相当)を採取し1リットルの水と共に離解機機に入れ5分間分散した。該離解機中の溶液を実験用抄紙機の容器に入れ、水を追加し20リットルの溶液とし分散剤としてアニオン系分散剤を0.2%添加した。溶液をメッシュ#100の抄紙用金網ネット上に(比較例4)、アドバンテック(株)製5μm仕様濾紙#2上に(比較例5)、スクリーン紗(繊維径45μm、孔径80μm角:比較例6)など各種フィルター上に抄紙したが、各フィルターから分離できず繊維がバラバラになり合成紙として試料を取出すことはできな

った。極細繊維はナノファイバーと異なり、繊維同志の凝集力が小さく単独では抄紙することが難しいと考えられる。

【0150】

また、スクリーン紗にのせた該極細繊維ではスクリーン紗の格子繊維とは交絡しないため、実施例2と異なりスクリーン紗と一体化した合成紙も得られなかった。

【0151】

比較例7、8、9

比較例1と同様に2.0 μm の極細繊維を得た。得られた繊維の海成分を脱海後、3 mに切断し極細繊維の各短繊維を得た。各短繊維を各4 g (目付30 g/m^2 相当:比較例7)、6 g (目付90 g/m^2 相当:比較例8)、8 g (目付90 g/m^2 相当:比較例9)を採取し1リットルの水と共に離解機機に入れ5分間分散した。該離解機中の溶液を実験用抄紙機の容器に入れ、水を追加し20リットルの溶液とし分散剤としてアニオン系分散剤を0.2%添加した。溶液をメッシュ#100の抄紙用金網ネット上にさらにアドバンテック(株)製5 μm 仕様濾紙#2上に抄紙したが、各目付の極細繊維とも繊維がバラバラになり濾紙から分離できず合成紙として試料を取出すことはできなかった。極細繊維はナノファイバーと異なり、目付を厚くしても繊維同志の凝集力が小さく単独では抄紙することが難しく、単独では抄紙できなかった。

【0152】

比較例10

熔融粘度50 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ (280 $^{\circ}\text{C}$ 、121.6 $\text{s}\cdot\text{c}^{-1}$)、融点220 $^{\circ}\text{C}$ のN6と熔融粘度210 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ (280 $^{\circ}\text{C}$ 、121.6 $\text{s}\cdot\text{c}^{-1}$)、融点255 $^{\circ}\text{C}$ のPETをN6ブレンド比を20重量%となるようにチップブレンドした後、290 $^{\circ}\text{C}$ で熔融し、紡糸温度を296 $^{\circ}\text{C}$ 、口金面温度280 $^{\circ}\text{C}$ 、口金孔数36、吐出孔径0.30 mm、吐出孔長、50 mmのずん胴口金として実施例1と同様に熔融紡糸を行い、紡糸速度1000 m/分で未延伸糸を巻き取った。ただし、単純なチップブレンドであり、高分子同士の間点差も大きいためN6とPETのブレンド斑が大きく、口金下で大きなバラスが発生しただけでなく、曳糸性にも乏しく、安定して糸を巻き取ることはできなかったが、少量の未延伸糸を得て、第1ホットローラー17の温度を85 $^{\circ}\text{C}$ 、延伸倍率3倍として実施例1と同様に延伸を行い、100 d tex、36フィラメントの延伸糸を得た。TEMにより該繊維横断面観察を行ったところ、単繊維直径が550~1400 nm極細繊維が生成していることを確認した。しかし、これの単繊維直径は単繊維直径850 nmと大きいものであった。さらにN6超極細繊維の単繊維比率の和Paも大きいものであった。

【0153】

得られた繊維の海成分を脱海後、実施例1のナノファイバーと同様に2 mmに切断し極細繊維の各短繊維を得た。各短繊維を2 g (30 g/m^2 相当)を採取し1リットルの水と共に離解機機に入れ5分間分散した。該離解機中の溶液を実験用抄紙機の容器に入れ、水を追加し20リットルの溶液とし分散剤としてアニオン系分散剤を0.2%添加した。溶液をメッシュ#100の抄紙用金網ネット上に抄紙したが、各繊維長の極細繊維とも合成紙として試料を取出すことはできたが、強度が弱く部分的に破れたり崩れたりして均一な合成紙として得られなかった。該繊維中の極細繊維がナノファイバーと異なり、繊維同志の凝集力が小さく強度特に濡れた時の強度が低いためと考えられる。

【0154】

得られた合成紙の良好な部分をサンプリングしSEMで評価した結果、単繊維直径の分布(表3参照)から得られた合成紙のナノファイバー単繊維数平均直径は883 nm、単繊維比率の和Paは0%、単繊維直径の集中計数は8.3%と繊維径は太くバラツキも大きい繊維であった。全体合成紙の目付は28.3 g/m^2 、厚みは122 μm 、密度は0.23 g/cm^3 、孔面積は1.5 μm^2 であった。該合成紙の吸湿性を測定したところ、2.8%と低かった。合成紙が弱いため、強度、伸度、通気量は測定できなかった。

【0155】

【表1】

【表1】実施例、比較例の比較データ

実施例	繊維の種類	バンドー	ベース材	φm	Pa %	Pb %	紙の種類	抄紙性	目付 g/m ²	厚み μm	密度 g/cm ³	孔面積 μm ²	通気性	強度 N/cm	伸度 %	吸湿度 %
実施例1	ナノF:100%	なし	なし	57	99.3	64	単成分紙	○	8.4	30	0.28	0.0033	0.35	2.2	12	6.4
実施例2	合成紙全体	なし	なし	—	—	—	単成分紙	○	45.6	102	0.45	—	0.27	91.2	34	5.7
実施例2	ナノF:100%	なし	スクリーン紗	—	—	—	—	—	37.4	70	0.53	—	—	—	—	—
実施例3	合成紙全体	なし	なし	58	98.7	66	複成分紙	○	8.2	32	0.26	0.0045	—	—	—	—
実施例3	ナノF:80%	なし	なし	59	98.5	65	—	—	32.3	154	0.21	0.0113	11	1.5	7.3	5.1
実施例4	複細繊維:20%	なし	なし	—	—	—	複成分紙	○	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例4	合成紙全体	なし	なし	59	98.8	63	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例4	ナノF:2.4%	なし	なし	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例5	複細繊維:87%	なし	なし	—	—	—	単成分紙	○	39.5	78	0.51	—	0.66	91.2	34	—
実施例5	合成紙全体	なし	スクリーン紗	—	—	—	—	—	37.4	70	0.53	—	—	—	—	—
実施例5	ナノF:100%	なし	なし	57	99.3	65	単成分紙	○	2.1	8	0.26	0.0042	—	—	—	—
実施例6	合成紙全体	なし	なし	—	—	—	—	—	46.9	111	0.42	—	0.63	91.2	34	—
実施例6	ナノF:100%	なし	スクリーン紗	114	90.9	31	—	—	37.4	70	0.53	—	—	—	—	—
実施例7	ナノF:100%	なし	複細繊維	—	—	—	複成分紙	○	8.7	41	0.21	0.0084	—	—	—	—
実施例7	ナノF:100%	なし	複細繊維	57	99.3	64	複成分紙	○	42.2	285	0.15	0.0174	23	3.2	16	—
実施例8	ナノF:100%	なし	複細繊維	57	99.0	63	複成分紙	○	35.6	160	0.23	0.0153	15	3.5	43	—
実施例9	合成紙全体	なし	なし	—	—	—	単成分紙	○	46.5	108	0.44	—	0.33	91.2	34	6.1
実施例9	ナノF:100%	なし	スクリーン紗	59	99.2	65	—	—	37.4	70	0.53	—	—	—	—	—
実施例10	ナノF:100%	なし	なし	56	99.1	62	単成分紙	○	9.1	38	0.24	0.0051	—	—	—	—
比較例1、2、3	2μmPET 2.3、5mmカット	なし	なし	—	—	—	単成分紙	×	8.8	34	0.26	0.0037	0.37	2.0	13	6.1
比較例4、5、6	2μmPET	なし	なし、濾紙、 スクリーン紗	—	—	—	単成分紙	×	28.3	122	0.23	4.2000	—	—	—	—
比較例7、8、9	2μmPET量 変更 4.6、8g	なし	なし	—	—	—	単成分紙	×	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例10	1μmPET	なし	なし	883	0	8	単成分紙	△	—	—	—	—	—	—	—	2.8

(注) ナノF:合成紙中のナノファイバー、φm:ナノファイバーの単繊維数平均直径

【表2】

【表2】 実施例1の繊維直径分布

No	直径: ϕ	頻度: f	積: $\phi * f$
1	0	0	0
2	10	2	20
3	20	6	120
4	30	18	540
5	40	44	1760
6	50	63	3150
7	60	76	4560
8	70	56	3920
9	80	25	2000
10	90	9	810
11	100	1	100
N数 = 300			16980
単繊維数平均直径 $\phi_m =$			56.6
単繊維バラツキ P_a			100%
単繊維集中度 P_b			64%

【0157】

【表3】

【表3】 比較例10の繊維直径分布

No	直径: ϕ	頻度: f	積 $\phi * f$
0	550	0	0
1	600	5	3000
2	650	10	6500
3	700	17	11900
4	750	26	19500
5	800	41	32800
6	850	50	42500
7	900	55	49500
8	950	36	34200
9	1000	24	24000
10	1050	14	14700
11	1100	9	9900
12	1150	3	3450
13	1200	2	2400
14	1250	3	3750
15	1300	1	1300
16	1350	2	2700
17	1400	2	2800
N数 = 300			264900
単繊維数平均直径 ϕ_m			883
単繊維バラツキ Pa			0.0%
単繊維集中度 Pb			8.30%

【図面の簡単な説明】

【0158】

【図1】 ナノファイバーの原糸となる「高分子アロイ繊維」用紡糸機の一例を示す概略図である。

【図2】 実施例1の高分子アロイ繊維の横断面の繊維の形状の一例を示すTEM写真である。


【図3】 実施例1の合成紙表面ナイロンナノファイバーの繊維の形状の一例を示す超高分解SEM写真である。

【図4】 実施例1の合成紙表面写真（図2）を孔測定条件で反転された繊維の形状を示す図である。

【符号の説明】

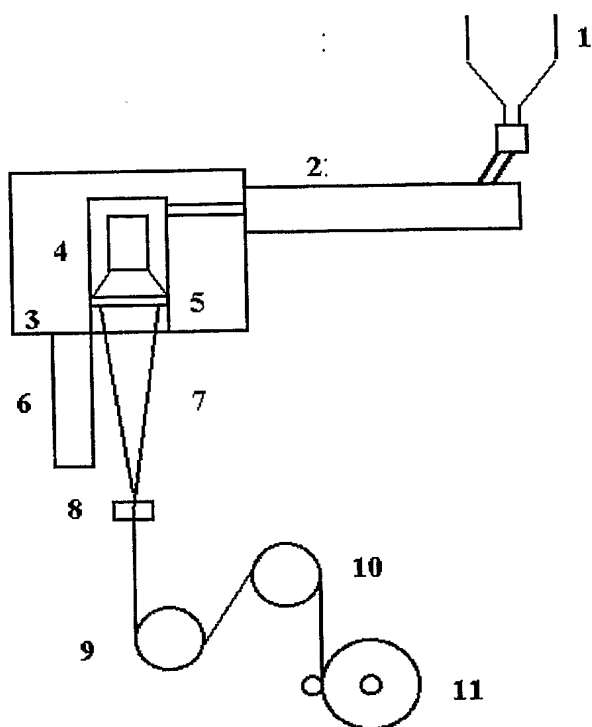
【0159】

- 1: ホッパー
- 2: 熔融部
- 3: スピンブロック
- 4: 紡糸パック
- 5: 口金
- 6: チムニー
- 7: 糸条
- 8: 集束給油ガイド

- 
- 9 : 第 1 引取ローラー
 - 1 0 : 第 2 引取ローラー
 - 1 1 : 巻取機

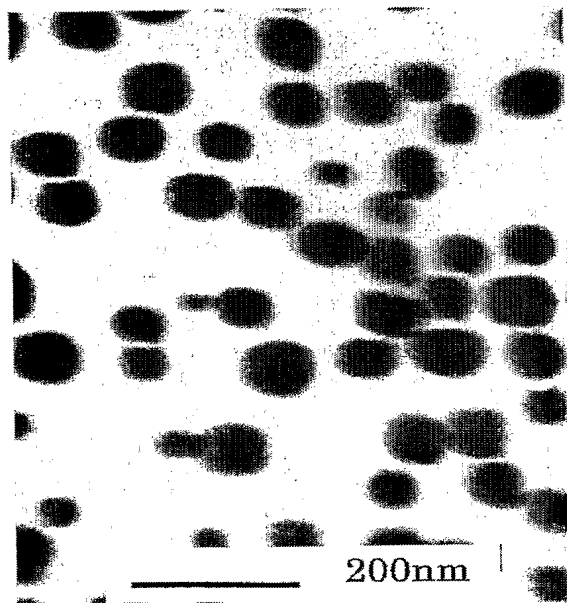
【書類名】 図面

【図 1】



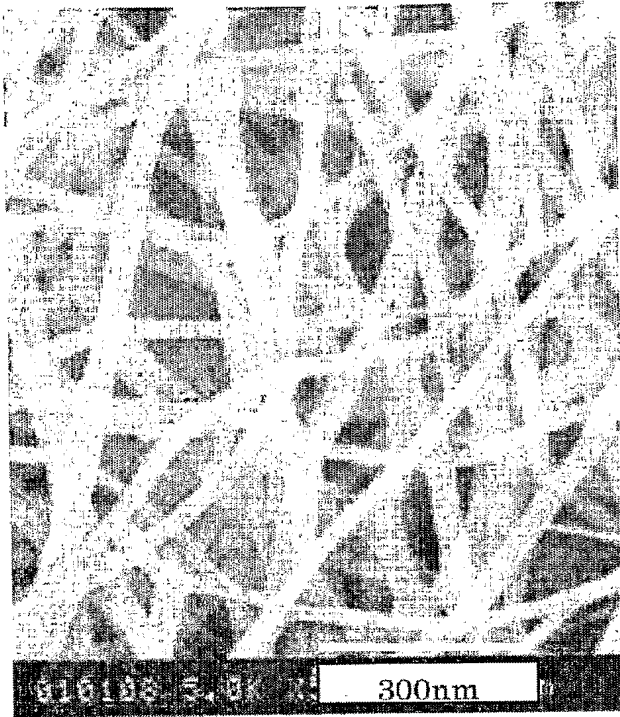
【図 1】 高分子アロイ繊維用紡糸機

【図 2】



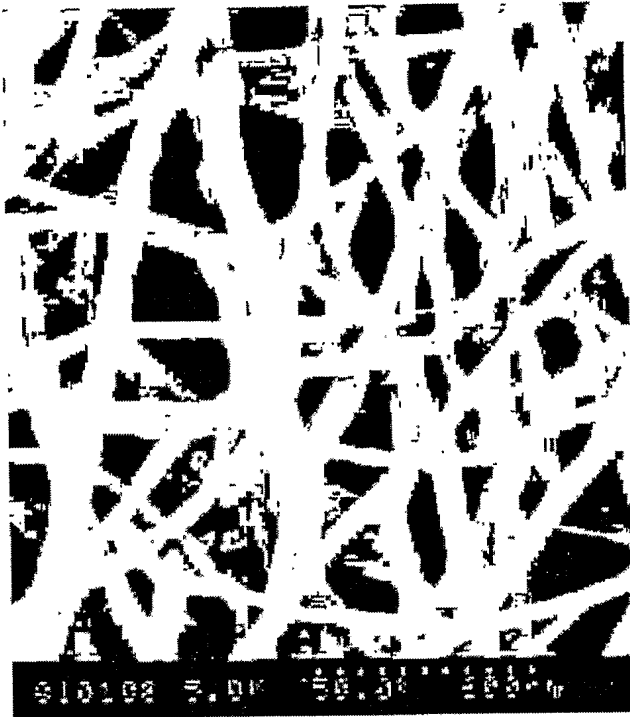
【図 2】 高分子アロイ繊維の横断面 TEM 写真

【図3】



【図3】 合成紙表面のナノファイバーの
超高分解能SEM写真

【図 4】



【図 4】 孔面積測定用に左図写真をしきい値輝度で 2 値化処理した画像

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 合成高分子の極細繊維からなり、繊維の数平均直径がナノレベルでかつ直径のバラツキが非常に小さく、繊維で構成される孔面積が小さく均一なナノファイバーを含む合成紙およびその製造方法を提供するものである。

【解決手段】 単繊維数平均直径が $1 \sim 200 \text{ nm}$ で、該単繊維比率の和 P_a が 60% 以上の範囲である熱可塑性高分子のナノファイバーを含むことを特徴とするナノファイバー合成紙。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 4 - 0 4 2 8 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 1 5 9]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
氏 名	東レ株式会社